

(GaAs)_n/(InAs)_n (n=1,2,3)
SÜPERÖRGÜ YAPILARININ TEORİK
İNCELEMESİ

M. Menderes ALYÖRÜK
Doktora Tezi
Fizik A.B.D
Ocak 2012

ÖZET

Doktora Tezi

(GaAs)_n/(InAs)_n (n=1,2,3) SÜPERÖRGÜ YAPILARININ TEORİK İNCELEMESİ

M. Menderes ALYÖRÜK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik A.B. D.

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ERGÜN

2012, 87 Sayfa

Bu tez çalışmasında, son yıllarda maddelerin özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak bilim insanları tarafından kullanılan ab initio yöntemlere dayanarak (GaAs)_n/(InAs)_n (n=1,2,3) süperörgü yapılarının yapısal özellikleri ve örgü dinamikleri incelenmiştir. Hesaplamalar bölgesel yoğunluk yaklaşımı çerçevesinde norm-korunumlu pseudopotansiyeller kullanılarak yoğunluk fonksiyonel ve yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi ışığı altında optimize edilmiş pseudopotansiyeller ve düzlem dalga temelinde yapılmıştır. Hesaplamaların ilk aşamasında GaAs ve InAs yapıları için optimizasyon sonuçları elde edilerek gerekli veriler elde edilmiş ve bu optimizasyon sonuçlarının literatürde mevcut verilerle uyumlu oldukları gözlemlendikten sonra bu yapılar için bant yapısı, durum yoğunlukları, fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu grafikleri elde edilmiş, daha sonra, bu işlemler (GaAs)_n/(InAs)_n (n=1,2,3) süperörgü yapıları için yapılmıştır. Hesaplama sonuçlarının büyük çoğunlukla ulaşılabilir literatür verileriyle uyumlu oldukları gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Örgü dinamikleri,
Pseudopotansiyel, Bant yapısı, Durum yoğunluğu, Fonon.

ABSTRACT

PhD Dissertation

THEORETICAL INVESTIGATION OF $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) SUPERLATTICE STRUCTURES

M. Menderes ALYÖRÜK

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ERGÜN

2012, 87 pages

In this thesis, we investigated that the structural and lattice dynamical properties of the $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) superlattices by using the most popular ab initio method which is very useful to understand the properties of materials and which too many scientists work on it last years. The calculations have been carried out by using the density-functional and density-functional perturbation theory with in the local density approximation using norm conserving and optimized pseudopotentials and a plane-wave basis. At the first step of our calculations optimization procedures were held for GaAs and InAs structures and then these results were compared with available data from the literature. After seeing our calculation results were in good agreement with literature data calculations for bandstructure, density of states, phonon dispersion curves and phonon density of states curves were done. After these, calculations for $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) superlattices were done and we saw that our calculations are in good aggrement with available data from the literature.

Keywords: Density functional theory, Lattice Dynamics, Pseudopotential, Bandstructure, Density of states, Phonon.

TEŞEKKÜR

Doktora süresi boyunca ve tez çalışmamda bana yol gösteren danışmanım Sayın Prof. Dr. Yüksel ERGÜN ‘e,

Tez çalışmasında kullandığımız programın öğrenme aşamasında ve sonrasında, her soruma büyük sabırla cevap veren ve bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Resul ERYİĞİT’e

Tez çalışmamın her aşamasında yoğun çalışma temposuna rağmen gece gündüz demeden bana yol gösteren, gece geç saatlere kadar benimle bilgisini paylaşan ve moral veren Sayın Yrd. Doç. Dr. Tanju GÜREL’e

Dünyaya geldiğim andan itibaren üzerime titreyen, her zaman yanımda olan ve eğitim hayatım boyunca bana olan güvenlerini, maddi ve manevi desteklerini bir an olsun azaltmayan babam Süleyman ALYÖRÜK ve annem Mukadder ALYÖRÜK’e, ablalarım ve enişteme,

Tez hazırlama aşamasında bana olan desteği ve güveni için moral kaynağım sevgili eşim Yasemin ALYÖRÜK’e

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ ve YAKLAŞIMLAR.....	4
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	4
2.2. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı.....	9
2.3. Düzlem Dalgalar	10
2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi.....	13
2.4.1. Pertürbasyon teorisinin temelleri.....	13
2.4.2. Sternheimer yaklaşımı.....	18
2.4.3. Varyasyonel yaklaşım.....	20
2.4.4. Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin pertürbatif şekli.....	21
2.4.5. İzole atom için Kohn-Sham problemi.....	22
3. PSEUDOPOTANSİYEL YAKLAŞIM.....	24
3.1. Pseudopotansiyeller Nasıl Üretilir.....	25
3.2. Norm-korunumlu Pseudopotansiyeller	31
3.3. Projektör Genişletilmiş Dalga Pseudopotansiyeller	36
3.4. Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu Hesaplamaları.....	39
3.5. Fononlar.....	41
4. (GaAs) _n /(InAs) _n SÜPERÖRGÜNÜN YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	47
4.1. Hesaplama Detayları.....	48
5. SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Örgü sabitinin bir fonksiyonu olarak GaAs'ın toplam enerjisi.....	2
3.1.	Tüm-elektron ve pseudo-elektron potansiyelleri ve bunlarla uyumlu dalga fonksiyonları.....	26
3.2.	Si 'un pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak hesaplanan bant yapısı grafiği.....	40
3.3.	Yüksek-simetri eksenleri boyunca Si için fonon dağılım grafiği.....	45
4.1.	a)GaAs(InAs), b) (GaAs) ₁ /(InAs) ₁ , c) (GaAs) ₂ /(InAs) ₂ , d) (GaAs) ₃ /(InAs) ₃ yapıları.....	51
4.2.	a)GaAs(InAs), b) (GaAs) ₁ /(InAs) ₁ , c) (GaAs) ₂ /(InAs) ₂ , d) (GaAs) ₃ /(InAs) ₃ yapılarının üç boyutta GaAs ve InAs bağları.....	52
4.3.	GaAs yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve GaAs toplam DOS grafikleri.....	53
4.4.	InAs yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve InAs toplam DOS grafikleri.....	54
4.5.	(GaAs) ₁ /(InAs) ₁ yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve toplam DOS grafikleri.....	58
4.6.	(GaAs) ₂ /(InAs) ₂ yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve toplam DOS grafikleri.....	59
4.7.	(GaAs) ₃ /(InAs) ₃ yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve toplam DOS grafikleri.....	60
4.8.	GaAs için hesaplanmış ve deneysel fonon dağılım ve PHDOS grafiği.....	62

4.9.	InAs için fonon dağılım ve PHDOS grafiği.....	63
4.10.	(GaAs) ₁ /(InAs) ₁ için fonon dağılım ve PHDOS grafiği.....	64
4.11.	(GaAs) ₂ /(InAs) ₂ için fonon dağılım ve PHDOS grafiği.....	65
5.1	Süperörgü yapılarının yasak enerji aralığı değerlerinin karşılaştırılması.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1.	Süperörgü yapılarının indirgenmiş koordinatlardaki atom pozisyonları.....	49
4.2.	GaAs ve InAs yapılarının örgü sabitleri ve bağ uzunlukları.....	50
4.3.	GaAs ve InAs yapısının Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları eV cinsinden enerji değerleri.....	56
4.4.	Süperörgü yapılarının örgü sabitleri, c/a oranları ve bağ uzunlukları değerleri.....	57
4.5.	GaAs, InAs ve (GaAs) _n /(InAs) _n yapılarının hesaplanan yasak enerji aralığı ve literatür değerleri.....	61
4.6.	GaAs ve InAs yapısı fonon frekansları.....	63
4.7.	(GaAs) ₁ /(InAs) ₁ yapısı fonon frekansları.....	64
4.8.	(GaAs) ₂ /(InAs) ₂ yapısı fonon frekansları.....	65
4.9.	D2 _d simetri grubu karakter tablosu.....	66

KISALTMALAR DİZİNİ

MBE	Moleküler Demet Büyütme (Molecular Beam Epitaxy)
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)
DFPT	Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (Density Functional Perturbation Theory)
LDA	Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
PSP	Pseudopotansiyel (Pseudopotential)
ML	Tek Katman (Mono Layer)
PW	Düzlem Dalga (Plane Wave)
BGT	Baroni-Giannozzi-Testa
AE	Tüm Elektron (All Electron)
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
VBC	Von Barth-Car
BHS	Bachele-Hamann-Schüter
TM	Troullier-Martins
KB	Kleinman-Bylander
NCPSP	Norm-Korunumlu Pseudopotansiyel (Norm-Conserving Pseudopotential)
OPW	Ortogonal Düzlem Dalga (Orthogonal Plane Wave)
LDF	Bölgesel Yoğunluk Fonksiyonu (Local Density Function)
PAW	Projektör Genişletilmiş Dalga (Projector Augmented Wave)
APW	Genişletilmiş Düzlem Dalga (Augmented Plane Wave)
ZB	Zinc-Blend
DOS	Durum Yoğunluğu (Density of States)
PHDOS	Fonon Durum Yoğunluğu (Phonon Density of States)
TA	Enine Akustik (Transverse Acoustic)
LA	Boyuna Akustik (Longitudinal Acoustic)
TO	Enine Optik (Transverse Optic)
LO	Boyuna Optik (Longitudinal Optic)
FHI	Firtz-Haber Institute
Si	Silisyum

Ga	Galyum
In	İndiyum
As	Arsenik

1. GİRİŞ

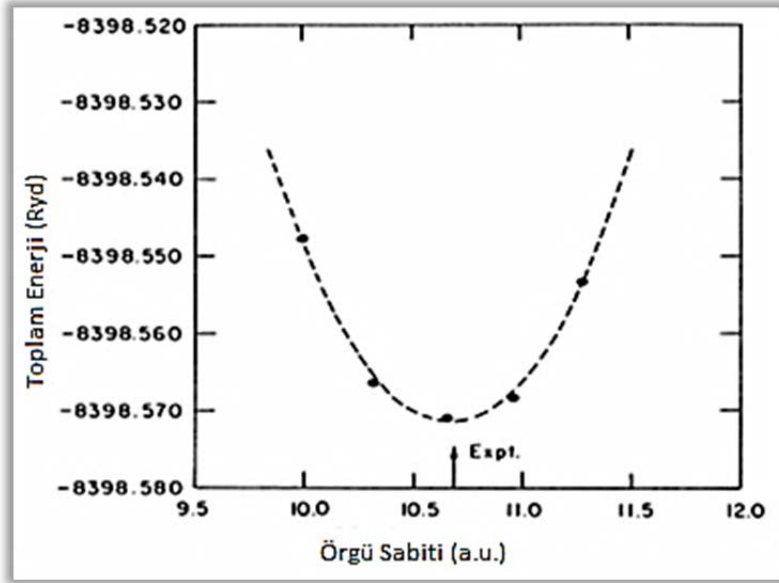
Son yıllarda teknolojiadaki hızlı gelişmeler ile birlikte maddelerin özelliklerinin incelenmesi konusundaki çalışmalar artış göstermiştir. Moleküler demet büyütme (Molecular Beam Epitaxy, MBE) gibi yeni yöntemlerin gelişmesi ile çok çeşitli ve karmaşık cihaz tasarımlarının yapılmasının yolu açılmıştır. Etkili, küçük ve hızlı cihazlara gereksinim duyulması maddelerin temel özelliklerinin bilinmesi gerekliliğini arttırmıştır. Deneysel çalışmalar maddelerin temel özelliklerinin incelenmesi ve farklı ortam şartlarında davranışları hakkında bilgi edinilmesi yönünden oldukça etkili bir yöntem olsa da teorik çalışmalar olmaksızın bu inceleme tam olarak gerçekleştirilemez. Aynı zamanda, karmaşık yapıları deneysel olarak oluşturmadan önce yeterli teorik bilgiye sahip olmak gerekmektedir. Yeni cihazların gelişimi ve artan ölçme tekniklerine paralel olarak, çeşitli fiziksel özellikleri açıklayabilmek için güçlü teorik yöntemler geliştirilmiştir.

Maddenin teorik olarak mikroskobik seviyede incelenmesi bizleri iyonların ve elektronların dünyasına götürür. Katı içinde etkileşen parçacıkların sayısı oldukça yüksek ($\approx 10^{23}$) olduğundan kuantum mekaniğinde Shrödinger denkleminin çözülmesi ile katıların fiziksel özellikleri için kesin bir çözüm mümkün değildir. Güçlü bilgisayar sistemlerinin gelişmesi ile çok elektronlu sistemlerin özelliklerinin incelenmesi için etkili algoritmalar ve kullanışlı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (Density Functional Perturbation Theory, DFPT) yaklaşımları kullanılarak atomlar, moleküller, kristaller ve yüzeyler üzerine birçok başarılı hesaplama yapılmıştır. DFT yönteminin ana amacı “temel ilkeler (ab initio) prensibine” dayalı olarak hesaplamaları gerçekleştirmektir. Bu hesaplamalar, teorik hesaplamaların deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasını daha etkili ve anlamlı kılar.

Esas olarak DFT, sistemin taban durum toplam enerjisi ve yük yoğunluğu hakkında teorik bilgi verir. Bu yöntem, 1960’ların ortalarında Hohenberg ve Kohn [1] ve Kohn-Sham [2] tarafından geliştirilmiştir. Dış potansiyel (Ör: atomik çekirdek) altındaki elektronlar sisteminin taban durum toplam enerjisinin $n(\mathbf{r})$

elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak tanımlanabileceği gösterilmiştir [1]. Kohn-Sham [2] çok elektron probleminin öz uyumlu elektron denklemlerinin eşdeğer takımları ile yer değiştirebileceğini göstermiştir. Bu denklemler, Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırılırlar ve uygun baz seti ve öz-uyumlu döngü yöntemleri yardımı ile kabul edilebilir zaman süresinde bilgisayar ile hesaplanabilirler. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA), klasik olmayan elektron-elektron etkileşmesini tanımlar ve birçok durum için başarılı sonuçlar verir. Pseudopotansiyel (PSP) yaklaşımı [3], iyon-elektron etkileşmelerini hesaplama zamanını düşürmek için farklı bir yöntem kullanır.

Katının toplam taban durum enerjisinin tanımlanması ile yapının birçok fiziksel özelliği elde edilebilir. Örneğin; farklı hacim değerlerinde toplam enerjinin hesaplanması ile toplam enerjinin en düşük değerinde teorik denge örgü sabiti elde edilebilir.



Şekil 1.1. Örgü sabitinin bir fonksiyonu olarak GaAs'ın toplam enerjisi. Ok işareti deneysel denge örgü sabitini belirtmektedir[4]

Kohn-Sham yöntemi ile katılar özellikle de yarıiletkenler için önemli bir özellik olan elektronik bant yapılarını da elde etmek mümkündür. En düşük dolu olmayan (iletim) ve en yüksek dolu (valans) bandı arasındaki enerji farkı bant-aralığı olarak adlandırılır ve genel olarak DFT-LDA ile tanımlanır. Birçok sistem

için doğru sonuçlar veren GW yaklaşımı ile LDA enerjilerinde öz-enerji düzeltmeleri yapılabilir [5].

Yalnızca sistemin taban durumu toplam enerjileri ile değil aynı zamanda küçük pertürbasyonlar ile ilgili olarak birinci ve ikinci türevlerle ilişkili olan birçok özellik mevcuttur. Çekirdek yer değiştirmelerine bağlı olarak toplam enerjinin negatif birinci türevi, ilgili çekirdeğe kuvvet uygulandığını gösterir. Homojen elektrik alan altında negatif birinci türev molekülün dipol momentini verir. Atomik yer değiştirmeler, elektrik alanları veya zor pertürbasyonları gibi değişik pertürbasyonlar altında toplam enerjinin ikinci türevi, fonon dağılım ifadelerini, Born etkin yüklerini, dielektrik geçirgenlik tensörünü ve elastik sabitleri hesaplamamıza olanak sağlar.

Temel olarak enerjinin ikinci türevini hesaplamak için iki ana yöntem vardır. İlki, dondurulmuş fonon(frozen phonon) yöntemi olarak adlandırılan atomlar arası kuvvet sabitinin sistemdeki küçük sonlu pertürbasyonlar kullanılarak hesaplandığı yöntemdir. İkincisi, DFPT olarak adlandırılan ve ikinci türevlerle alakalı özellikler için doğru sonuçlar veren pertürbatif bir yöntemdir. Bu teori, dondurulmuş fonon yönteminde mümkün olmayan, periyodik sistemlerdeki elektrik alan pertürbasyonunun hesaplanmasına olanak sağlar. Dahası, DFPT'nin en önemli avantajlarından biri de süperörgülerin kullanımından dolayı dondurulmuş fonon yaklaşımında aşırı hesaplama gücü gerektiren rastgele dalga vektöründe fonon tepkisinin hesaplanabilmesidir.

Son yıllarda yoğun biçimde $(AC)_n/(BC)_n$ tipi Tek Katman (Mono Layer, ML) yapıların yapısal, elektronik ve örgü dinamiği üzerine farklı deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır [6-12]. Bu çalışmalarda $(InAs)_n/(GaAs)_n$ yapılarının elektronik ve bant yapı özellikleri farklı tabaka kalınlıkları için farklı pseudopotansiyeller ve büyütme yönleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir. $(InAs)/(GaAs)$ süperörgü sistemlerinde InAs ve GaAs arasındaki %6,7 gibi büyük bir örgü uyumsuzluğunun olması, yasak enerji aralığı uyarlamasını ve yeni cihazlar üretilmesi bakımından ilginç sonuçlar vermiştir [6,8]. Bu çalışmaların sonucunda bu yapıların optik cihazlarda kullanılabileceği görülmüştür [7].

2. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ ve YAKLAŞIMLAR

Sistemin birçok fiziksel özelliğinin kuantum mekaniksel tanımlaması, Schrödinger denkleminin yaklaşık olarak çözülmesi çalışmasıdır. Örneğin; kristal, Coulomb kuvveti etkisi altında etkileşen elektronlar ve çekirdek sistemidir. Büyük serbestlik derecelerinden dolayı çok-cisim problemleri bu sistemin çözümü mümkün değildir. Kuantum mekanik yaklaşım kullanarak sistemin fiziksel özelliklerini elde etmek için birçok yaklaşım ve basitleştirme yapmak gerekmektedir. Maddelerin fiziksel özelliklerini atom sayısı ile iyon özellikleri bilgisine göre hesaplayan temel ilkeler yöntemleri bulunmaktadır. Bunların arasında en popülerlerinden biri, son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılan ve elektron sisteminin toplam enerjisinin tahmininde oldukça doğru sonuçlar veren DFT yöntemidir.

Pratikte, DFT yöntemi ile sistemin taban durum toplam enerjisinin hesaplanması; LDA, PSP, Düzlem Dalga (Plane Wave, PW) ve doğrudan küçültme teknikleri (konjuge gradyent algoritması) gibi yaklaşımlar gerektirir.

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Coulomb kuvvetleri etkisi altında etkileşen kuantum mekaniksel elektronlar ve çekirdek sistemi göz önüne alındığında, elektron ve çekirdek arasındaki büyük kütle farkına rağmen, bu kuvvetler elektrik yükleri bakımından aynı mertebede büyüklüğe sahiptirler. Bu durumda, elektronlar çekirdeklerine nazaran daha hızlı hareket ederler. Başka bir deyişle, çekirdeğin hareketi ile elektronlar taban durum konfigürasyonlarını rahatlatmak için hızlı hareket ederler. Elektronların çekirdeklerine karşı bu ani hareketi “adyabatik hareket” olarak adlandırılır. Böylece, çekirdeğin sabit olduğu ve çok-cisim probleminin sabit nükleer pozisyon altındaki elektron dinamiklerine indirgendiği düşünülür. Elektronların ve çekirdeğin hareketlerinin ayrılması “Born-Oppenheimer yaklaşımı” ya da “adyabatik yaklaşım” olarak adlandırılır [13].

Çekirdeğin sabit bir konfigürasyona sahip olduğu, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dış iyonik potansiyelin etkisinde birbiri ile etkileşen N elektron sistemini düşünelim. Çok-cisim sisteminin öz değer denklemi şu şekilde yazılır:

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

Burada H hamiltonyendir,

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{dış}(r_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.2)$$

burada r_i , i .nci elektronun pozisyonu ve $V_{dış}$, çekirdek tarafından elektronlar üzerine etkileyen dış potansiyeldir. Pratikte, çok-elektron sistemi için (2.1) denkleminin çözümü çok büyük sayıda serbestlik derecesinden dolayı mümkün değildir.

1964'te Hohenberg ve Kohn [1], etkileşen sistemlerin potansiyel enerjisinin yük yoğunluğunun fonksiyonu cinsinden ifade edilebileceğini gösterdiler. Toplam enerji fonksiyonelinin minimum değeri, uygun taban durum yük yoğunluğu ile birlikte sistemin taban durumu enerjisidir. Sabit nükleer konfigürasyon için sistemin toplam enerjisi şu şekilde yazılabilir.

$$E_{kristal} = E_{el}[n(\mathbf{r})] + E_{iyon} \quad (2.3)$$

burada E_{iyon} , iyonlar arasındaki etkileşme ile alakalı Coulombik potansiyel enerjidir ve şu şekilde ifade edilir,

$$E_{iyon} = \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (2.4)$$

burada toplam, tüm R pozisyonundaki atomlar üzerindendir ve Z 'ler ilgili atomların atom numaralarıdır. Coulomb etkileşmesi uzun erimli olduğundan, (2.4) denklemindeki toplam çok yavaş biçimde yakınsar. Bu problem, Ewald Toplam

kuralı tekniği ile aşılabılır [14]. (2.3) denklemindeki $E_{el}[n(\mathbf{r})]$, enerji fonksiyonelleri ile birlikte elektronik kısmın toplam enerjisidir.

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

Burada $T[n(\mathbf{r})]$, kinetik enerji fonksiyoneli ve $U[n(\mathbf{r})]$, etkileşen sistemin elektron-elektron etkileşmesinin enerji fonksiyoneli. $V[n(\mathbf{r})]$, elektronik sistemin etkileşme enerjisidir.

$$V[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

burada $V_{dış}(\mathbf{r})$, iyon etkilerini ve bazı durumlarda elektrik alan gibi dış kaynakları tanımlayan dış potansiyeldir.

$F[n(\mathbf{r})]$, “evrensel fonksiyonel” olarak adlandırılır çünkü bu $V_{dış}(\mathbf{r})$ dış potansiyelinden ve aynı zamanda çalışılan sistemden bağımsızdır. Fakat $V[n(\mathbf{r})]$, evrensel olmadığı için $V_{dış}(\mathbf{r})$ ’ye bağlıdır.

$T[n(\mathbf{r})]$ ve $U[n(\mathbf{r})]$, fonksiyonellerinin kesin şekli, etkileşen elektron sisteminin çok-cisim etkilerinden dolayı bilinmemektedir. Fonksiyoneller klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerini ve tam olarak tanımlanamayan etkileşen elektron gazının kinetik enerjisini içerir.

1965’te, Kohn-Sham [2] evrensel enerji fonksiyonelleri $T[n(\mathbf{r})]$ ve $U[n(\mathbf{r})]$ ’nin karmaşıklığını engellemek için önerdikleri yöntemde denklem (2.5)’teki toplam elektron enerjisini yeniden düzenlemişlerdir.

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

$T_0[n(\mathbf{r})]$, yeni fonksiyoneli kinetik enerji fonksiyonelinin etkileşmeyen kısmıdır, $U_H[n(\mathbf{r})]$, elektron-elektron etkileşmelerinin Hartree enerjisi olarak adlandırılan elektrostatik enerjinin klasik kısmıdır ve şu şekilde verilir,

$$U_H = \frac{e^2}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.9)$$

$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, elektron-elektron etkileşmesinin klasik olmayan kısmını ve etkileşen ve etkileşmeyen elektron gazı enerjileri arasındaki farkı içeren “değiş-tokuş korelasyon enerjisi” olarak adlandırılır. $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ 'nin farkları tanımladığı söylenebilir ($E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_0[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] - U_H[n(\mathbf{r})]$).

$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin kesin biçimi bilinmemekle birlikte şaşırtıcı şekilde iyi sonuçlar veren bu enerjiyi tahmin etmenin birkaç yöntemi vardır. Bunlardan biri daha sonraki bölümde açıklanacak olan LDA yöntemidir.

Bu bakış açısından, Kohn-Sham [2] etkin potansiyel altında etkileşmeyen elektronları içeren yardımcı sistemi çok-cisim etkileşme problemine dönüştüren basit bir yöntem önerdiler. V_{etkin} , potansiyeli altında etkileşmeyen bir sistem düşünelim. Tek elektron sisteminin Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{etkin}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ şartını sağlayan $|\psi_i\rangle$, tek parçacık durumları ve ε_i , öz değerlerdir. i indeksi spin-dejenereliği için $N/2$ ye kadar değer alır. Burada $V_{etkin}(\mathbf{r})$ şu şekilde verilir,

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{dış}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$V_H(\mathbf{r})$, Hartree potansiyelidir ve şu şekilde tanımlanır,

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.12)$$

ve $v_{xc}(\mathbf{r})$, elektronik yük yoğunluğuna göre değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

Denklem (2.10), “Kohn-Sham denklemi” olarak tanımlanır. Bu eşitlikler, değiş-tokuş fonksiyoneli tanımlayan çok-cisim etkisini içeren tek-parçacık probleminin bir takımıdır.

Denklem (2.11)’deki V_{etkin} ifadesindeki tüm terimler $n(\mathbf{r})$ yük yoğunluğuna bağlıdır ve öz-uyumlu olarak (2.10) denkleminde Kohn-Sham denklemlerini çözmek gerekmektedir. Yoğunluk için bir tahminde bulunarak $\psi_i(\mathbf{r})$ durum takımlarını içerecek şekilde Kohn-Sham denklemleri çözülebilir. Daha sonra bu durumlara göre yoğunluk aşağıdaki şekilde oluşturulur:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

bu işlem giriş ve çıkış yoğunlukları eşit oluncaya kadar tekrar ettirilir. $\psi_i(\mathbf{r})$, tek elektron durumları elde edildiğinde $T_0[n(\mathbf{r})]$, etkileşmeyen kinetik enerji terimi aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$T_0[n(\mathbf{r})] = -2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Etkileşmeyen sistemin toplam enerjisi Kohn-Sham öz değerlerinin toplamıdır:

$$2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i = T_0[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{etkin}(\mathbf{r}) = T_0[n(\mathbf{r})] + e^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

ve

$$T_0[n(\mathbf{r})] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - e^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Denklem (2.17), (2.8) denkleminde yerine konulursa;

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

elde edilir. (2.16) ve (2.18) denklemlerinden görüldüğü üzere, Kohn-Sham öz değerleri yardımcı olarak tanımlanan gerçek sistemi temsil etmezler. (2.18) denklemindeki negatif işaretli terimler tek-parçacık enerjileri toplamını içerir ve çift-hesaplama düzeltmesi olarak bilinirler. Taban durum toplam enerjisi ve yük yoğunluğu DFT’den elde edilen fiziksel niceliklerdir.

2.2. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı

Denklem (2.10)’daki tek-parçacık Kohn-Sham denklemini çözmeden önce değiş-tokuş korelasyon enerjisinin açık biçimde tanımlanması gerekmektedir. Bu teoride tam olarak tanımlı bilinmeyen tek bileşen olduğundan DFT için büyük problemidir. Fakat, toplam enerjideki değiş-tokuş korelasyon enerjisi kısmı oldukça küçüktür ve tahmin edilebilirdir. Kohn-Sham [2], LDA olarak adlandırılan, homojen elektron gazının her bir küçük hacminin değiş-tokuş korelasyon enerjisinin homojen olmadığı, gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşit olduğunu ve homojen olmayan gazların küçük hacimler için benzer yük yoğunluğuna sahip olduklarını varsaydıkları, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi için doğru ve pratik olarak uygulanabilir bir yaklaşım önerdiler. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli şu şekilde yazılabilir,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$, r noktasında aynı $n(\mathbf{r})$, yük yoğunluğuna sahip homojen elektron gazında elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşittir. $v_{xc}(\mathbf{r})$, değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise şu şekilde elde edilir,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (2.21)$$

Homojen elektron gazı için LDA kesin sonuç verir ve yavaşça değişen yük yoğunluğu dağılımları için geçerli olması beklenir. LDA basit ve kesin olarak

tanımlanabiliyor olmamasına rağmen hesaplama sonuçları umulandan iyi sonuçlar vermektedir.

$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ 'nin iyi bir biçimini elde etmek için Ceperley ve Alder [15] homojen elektron gazında neredeyse kesin sonuçlar veren Kuantum Monte Carlo hesaplamaları yaptılar. Bu sayısal sonuçlara benzer sonuçlar veren birkaç çalışmada [16–18] incelenmiştir.

Gradyent genişletmeleri [19] gibi yöntemler ile LDA fonksiyonellerini geliştirmenin yolları aranmış ancak bunlar sonsuz sistemler için çok fazla bir katkı sağlamamıştır.

2.3. Düzlem Dalgalar

Çok-cisim problemi (2.10) Kohn-Sham denklemleri ile etkin tek parçacık problemine indirgenmiştir. Bu denklemler, periyodik bir katıda dalga fonksiyonunu bilinen fonksiyon takımları cinsinden tanımlayarak çözülebilir. Sonsuz sayıda iyonun statik alanında hareket eden sonsuz sayıda elektrondan dolayı bu problemi çözmek halen zordur. Problemin çözümü için sonsuz sayıdaki her bir elektronik dalga fonksiyonu hesaplanmalıdır, aynı zamanda fonksiyonların baz setleri, her bir fonksiyon için tüm katı üzerinden hesaplanacağından, sonsuzdur.

Mükemmel kristalde, iyonlar periyodik olarak dizilmişlerdir öyle ki elektron başına düşen etkin potansiyel de periyodik olacaktır. Bu periyodiklik kristalin ($\mathbf{R}_\mu$), birim hücre uzunluğundaki ile aynı olacaktır.

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_{etkin}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) \quad (2.22)$$

Periyodik potansiyelde hareket eden elektronlar “Bloch elektronları” olarak bilinirler ve bu periyodik potansiyel “Bloch Teoreminin” kullanılmasına izin verir [20]. Bu teoremin kullanımı ile sonsuz sayıdaki tek elektron dalga fonksiyonunu kristalin birim hücresindeki sonlu sayıdaki elektrona (veya spin dejenereliğini göz önüne alarak bu sayının yarısına) indirmek mümkün olur. Bloch teoremine

göre, periyodik potansiyeldeki dalga fonksiyonu “hücre periyodik kısmı (cell periodic part)” ile “dalga fonksiyonuna benzer (wavelike part)” kısmın çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_i(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

$\mathbf{k}$ ters örgü Brillouin merkezindeki vektördür ve $u_i(\mathbf{r})$ örgünün periyodikliğinden dolayı periyodik bir fonksiyondur.

$$u_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) = u_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Dalga fonksiyonunun hücre periyodik kısmı ayrık düzlem dalga baz setleri cinsinden ifade edilebilir:

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.25)$$

$\mathbf{G}$, ters örgü vektörü ve $c_{i,\mathbf{G}}$ 'ler düzlem Fourier açılım sabitleridir. (2.25) denklemini (2.23) denkleminde yerine konulursa düzlem dalgaların lineer kombinasyonları cinsinden elektronik dalga fonksiyonunu elde edilir.

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.26)$$

Kullanım basitliği ve hesaplama veriminden dolayı DFT 'de düzlem dalga genişletmeleri oldukça fazla biçimde kullanılmaktadır. Örgü periyodik olduğundan doğal olarak taban durumundadır ve atomik pozisyonlara bağlı değildir bu yüzden farklı kristal yapılar için de aynı doğruluktadır. Genişletmenin doğruluğu sistematik olarak kontrol edilebilir ve düzlem dalga baz setinin boyutu artırılarak basitçe genişletilebilir.

Bloch teoreminin kullanılması ile problem, sonsuz sayıda elektronik dalga fonksiyonunu hesaplamak yerine, sonsuz sayıdaki $\mathbf{k}$ noktası için sonlu sayıda elektronik dalga fonksiyonu hesaplamasına dönüşür. Her bir $\mathbf{k}$ noktasında, sonlu sayıda mümkün enerji seviyesi dolu olacaktır. Sonsuz sayıda $\mathbf{k}$ noktası

olduğundan, bunların hepsini hesaba katmak gerekmez. $\mathbf{k}$ noktalarındaki birbirine çok yakın olan dalga fonksiyonları benzer olacaktır. Öyle ki, tek bir $\mathbf{k}$ noktası üzerinden dalga fonksiyonunu tanımlayarak ters uzay üzerinden dalga fonksiyonları tanımlanabilir. Brillouin bölgesini, özel $\mathbf{k}$ noktası takımlarında tanımlayan oldukça doğru birkaç yöntem mevcuttur [21–23]. Bunlardan biri, Monkhorst ve Pack [23] yöntemidir. $\mathbf{k}$ noktalarının sayısı sistemin toplam enerjisindeki hata için önemlidir ve $\mathbf{k}$ noktaları sayıları arttırılarak yakınsama testi yapılmalıdır.

Denklem (2.26)'daki seriler, sonsuz olmalıdır fakat pratikte, serilerin hesaplanabilmesi için kırılmalıdır. $c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$, sabitlerinin her biri $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ kinetik enerjisine sahiptir ve yüksek enerjiye sahip olan düzlem dalgalardan daha çok düşük enerjiye sahip olanlar önemlidir. Uygun “kesme-enerjisi (cut-off energy)” seçimi baz setini sonlu sayıya indirger. Dikkat edilmesi gereken nokta, kesme-enerjisini arttırmanın hata büyüklüğünü azalttığı ve kesme enerjisinin hesaplanan toplam enerji yakınsayana kadar arttırılması gerektiğidir. Sonuç olarak, (2.26) denklemini (2.10)'da yerine koyarak,

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{dış}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] \times c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G}')} = \varepsilon_i c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \quad (2.27)$$

burada potansiyeller Fourier bileşenleri cinsinden tanımlanmıştır ve kinetik enerjinin ters örgü gösterimi diyagonaldir. Artık, Kohn-Sham denklemleri oldukça basit bir hal almıştır. (2.27) denklemi artık ikinci dereceden bir denklemdir ve yukarıda matris elemanları parantez içinde verilen $(H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'})$, Hamiltonyen matrisi diyagonalleştirme yöntemleri ile çözülebilir. Matrisin boyutu kesme-enerjisi ile belirlenir. Bilgisayarlar yardımı ile büyük matrislerin çözümünü kolaylaştıran farklı yöntemler mevcuttur. Bu tezde, Konjuge gradyent yaklaşımı ile Kohn-Sham toplam enerji fonksiyoneli doğrudan minimize eden bir yöntem kullanılmıştır, hesaplamaların detayları Referans [24]'ten görülebilir.

2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi

Taban durum özellikleri, toplam enerji, yük yoğunluğu, denge örgü sabitleri ve bulk modülü gibi sistemin fiziği ile alakalı bilgileri verir. Buna rağmen, deneysel olarak elde edilebilen diğer birçok fiziksel nicelik sisteme uygulanan küçük dış pertürbasyonlar ile doğrudan alakalıdır. Bu pertürbasyonlar arasında, küçük yer değiştirmeler, zor pertürbasyonları ve uygulanan makroskobik elektrik alanlar moleküler sistemler için kısmi öneme sahiptir. Birçok fiziksel özellik, bu pertürbasyonlara bağlı olarak sistemin toplam enerjisinin türevleri ile alakalıdır. Örneğin; çekirdek üzerine uygulanan kuvvet, atomik yer değiştirmelere ve molekülün dipol momentini veren homojen elektrik alana bağlı olarak enerjinin ilk türevi ile alakalıdır. Dielektrik tensörü, Born etkin yük tensörleri, elastik sabitler ve fonon dağılım spektrumları gibi fiziksel büyüklüklerin formülasyonu toplam enerjinin ikinci türevi ile alakalıdır.

2.4.1. Pertürbasyon teorisinin temelleri

Küçük λ pertürbasyonu altında toplam enerjiyi hesaplamak için Schrödinger denklemini aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle \quad (2.28)$$

$v_{dış}$, dış potansiyeli λ parametresine bağlıdır ve Taylor serisine açılabilir,

$$v_{dış}(\lambda) = v_{dış}^{(0)} + \lambda v_{dış}^{(1)} + \lambda^2 v_{dış}^{(2)} + \dots \quad (2.29)$$

dış potansiyelden (2.29) kaynaklanan pertürbasyonun sebep olduğu fiziksel büyüklüklerin (toplam enerji, dalga fonksiyonları, elektronik yük yoğunlukları ve Hamiltonyen) değişimi ile ilgilenildiği için $X(\lambda)$ pertürbe olmuş büyüklükler $v_{dış}(\lambda)$ ile aynı biçimde genişletilebilirler.

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.30)$$

Denklem (2.28)'deki $H(\lambda)$, Hamiltonyeninin birinci dereceden bilindiğini düşünülürse,

$$H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} \quad (2.31)$$

Denklem (2.30)'daki gibi $\psi_n(\lambda)$ dalga fonksiyonunu ve $\varepsilon_n(\lambda)$ enerjisi kuvvet serileri cinsinden yazılırsa,

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (2.32)$$

$$\varepsilon_n(\lambda) = \varepsilon_n^{(0)} + \lambda \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots \quad (2.33)$$

Denklem (2.28)'de (2.31), (2.32) ve (2.33) denklemleri yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} H^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda(H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + H^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle) + \lambda^2(H^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + H^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle) + \dots = \\ \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda(\varepsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle) + \lambda^2(\varepsilon_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \\ \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle) + \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

Denklem (2.34)'te $\lambda = 0$ olarak alınırse pertürbe olmamış denklemi elde edilir.

$$H^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.35)$$

Denklem (2.34)'ün λ 'ya göre türevi alınıp $\lambda = 0$ şartı kullanılırsa Schrödinger denkleminin birinci-seviye pertürbasyonunu elde edilir,

$$H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + H^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \varepsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \quad (2.36)$$

Denklem (2.34)'ün λ 'a göre iki kez türevi alınıp $\lambda = 0$ şartı kullanılırsa ikinci dereceden pertürbasyonu elde edilir,

$$H^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + H^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = \varepsilon_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle \quad (2.37)$$

$\varepsilon_n^{(1)}$, enerjisinin ilk türevini elde etmek için (2.36) denkleminin soldan $\langle\psi_n^{(0)}|$ ile çarpılması gerekir.

$$\langle\psi_n^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|H^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \varepsilon_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \quad (2.38)$$

$H^{(0)}$ hermitik olduğundan aşağıdaki ifade yazılabilir,

$$\langle\psi_n^{(0)}|H^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \quad (2.39)$$

Denklem (2.38)'den $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 1$ şartı kullanılarak, birinci seviye enerjisi,

$$\varepsilon_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.40)$$

elde edilir. Bu teorem birinci seviye pertürbasyon teorisi için temel bir sonuçtur ve enerjinin ilk türevi, sistemi pertürbe olmamış taban durum dalga-fonksiyonları ve $H^{(1)}$ pertürbasyon hamiltonyeni bilinirse elde edilebilir. $\psi_n^{(1)}$, birinci seviyeden dalga fonksiyonlarının hesaplanması gerekmemektedir.

Enerjinin ikinci türevini elde etmek için, (2.37) ikinci dereceden Schrödinger denklemi soldan $\langle\psi_n^{(0)}|$ ile çarpılır,

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle\psi_n^{(0)}|H^{(1)} - \varepsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle \quad (2.41)$$

burada şu ifade kullanılır,

$$\langle\psi_n^{(0)}|H^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|\varepsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle \quad (2.42)$$

$\varepsilon_n^{(2)}$, ikinci dereceden enerji türevini elde etmek için $\psi_n^{(1)}$, birinci dereceden dalga fonksiyonunun bilinmesine gerek yoktur. $\psi_n^{(1)}$, birinci dereceden dalga fonksiyonları pertürbe olmamış dalga fonksiyonlarının toplamı üzerinden genişletilirler [32,33].

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (2.43)$$

$C_{mn}^{(1)}$, genişletme sabitleri aşağıdaki şekilde tanımlanırlar,

$$C_{mn}^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}} \quad (2.44)$$

Denklem (2.43)'teki $\psi_n^{(1)}$ 'lerin üretimi Kohn-Sham Hamiltonyeninin tam spektrum bilgisini ve dolu olmayan bantlar(iletim bantları) üzerinden toplam gerektirir.

Varyasyonel DFT teorisinin en genel ifadesini elde ettikten sonra, artık enerjinin birinci ve ikinci türevlerini tanımlamak gereklidir. Bu türevler bu bölümün başında belirtilen büyüklüklerin tanımlanmasında çok önemlidir. $(2n+1)$ teoreminden elde edilen elektronik enerjinin birinci seviye değişimi hesaba katılırsa,

$$E^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^n \langle \Phi_{\alpha}^{(0)} | (T + v)^{(1)} | \Phi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \frac{d}{d\lambda} E_{Hxc}[n^{(0)}] \Big|_{\lambda=0} \quad (2.45)$$

Bu denklemde pertürbe olmuş dalga fonksiyonlarının bilinmesine gerek yoktur. Son bölüm, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon enerjileri λ pertürbasyon parametresine açık şekilde bağlı değil ise sıfır olacaktır. Eğer kinetik ve etkileşme enerjileri pertürbasyona açık şekilde bağlı değilse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$E^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^n \langle \Phi_{\alpha}^{(0)} | (v)^{(1)} | \Phi_{\alpha}^{(0)} \rangle \quad (2.46)$$

Bu eşitlik yoğunluk fonksiyoneli formalizminden türetilen Hellmann-Feynman teoremine benzerdir. İkinci seviye enerjisi,

$$\begin{aligned}
E^{(2)} = & \left[\sum_{\alpha=1}^n \left\langle \Phi_{\alpha}^{(1)} \right| (T + v)^{(1)} \left| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \Phi_{\alpha}^{(1)} \right| (H - \varepsilon_{\alpha})^{(0)} \left| \Phi_{\alpha}^{(1)} \right\rangle + \right. \\
& \left. \left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \right| (T + v)^{(2)} \left| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \right| (T + v)^{(1)} \left| \Phi_{\alpha}^{(1)} \right\rangle \right] + \\
& \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{Hxc}[n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\
& \int \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta E_{Hxc}[n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{\lambda=0} n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{d^2}{d\lambda^2} E_{Hxc}[n^{(0)}] \Big|_{\lambda=0}
\end{aligned} \tag{2.47}$$

burada,

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \Phi_{\alpha}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_{\alpha}^{(1)*}(\mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^{(0)}(\mathbf{r}) \tag{2.48}$$

ve (2.47) denklemi (2.49) ifadesindeki kısıtlamalar altında $\Phi_{\alpha}^{(1)}$ birinci seviye dalga fonksiyonuna göre minimize edilir ve paralel taşıma ölçüsünde (parallel-transport gauge) (2.50) ifadesi elde edilir.

$$\left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \right| \Phi_{\beta}^{(1)} \right\rangle + \left\langle \Phi_{\alpha}^{(1)} \right| \Phi_{\beta}^{(0)} \right\rangle = 0 \tag{2.49}$$

$$\left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \right| \Phi_{\beta}^{(1)} \right\rangle = 0 \tag{2.50}$$

Bu fonksiyonle uygulanan ve Strenheimer Eşitliği olarak adlandırılan Euler-Lagrange denklemleri [29] şu şekilde verilir,

$$P_c \left(H^{(0)} - e_{\alpha}^{(0)} \right) P_c \left| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle = -P_c H^{(1)} \left| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle \tag{2.51}$$

Bu sonuçlar Green fonksiyonu yöntemi ile bağlantıyı sağlar [26].

2.4.2. Sternheimer yaklaşımı

DFT yaklaşımı çerçevesinde sistemin fiziği ile alakalı büyüklüklerin tanımlanmasını sağlayan temel iki yöntem mevcuttur. İlki, “dondurulmuş fonon tekniği (Frozen-phonon technique)” [25] olarak bilinen ve pertürbe olmuş ve olmamış durumlar için katının toplam enerjisini basitçe hesaplayıp nümerik olarak enerji türevlerini tanımlayan bir yöntemdir. Böylece, fonon frekanslarını elde etmek için dinamik matris oluşturulabilir. Bu tekniğin en önemli ve pratik avantajı basit taban durum hesaplamalarına gereksinim duymasıdır. Fakat bu yöntem periyodik örgü ile uyumsuz pertürbasyonları sağlamaz. Aynı zamanda, uzayda lineer potansiyele sahip olduğundan homojen elektrik alanı altındaki sistem büyüklüklerini elde etmek mümkün değildir. Dondurulmuş fonon yaklaşımında Brillouin bölge merkezinden uzaktaki fonon frekansları hesaplanmak istenirse, süperörgü kullanılması gerekir bu da hesaplama zamanını arttırır. İkinci yöntem, DFT yaklaşımı çerçevesinde tepki fonksiyonlarının elde edilmesi için pertürbasyon teorisinin kullanılmasıdır. Bu pertürbatif yaklaşımın iki biçimi vardır. Baroni-Giannozzi-Testa (BGT) [26,27] biçiminde, Sternheimer denklemleri olarak adlandırılan bir dizi eşitlik lineer tepkilerin elde edilebilmesi için öz-uyumlu olarak çözülür. Gonze biçimi [28–31], temel olarak pertürbasyon teorisinin varyasyonel prensip için uygulanmasıdır ve ilk seviye dalga fonksiyonlarının ikinci dereceden enerji türevlerinin varyasyonel ifadelerinin minimize edilmesinden elde edilir. BGT ve Gonze formalizmlerinin her ikisi de kabul edilebilir hesaplama zamanlarında süperörgü kullanımına gereksinim duymadan herhangi bir rastgele dalga vektörü için fonon dağılımını hesaplamamızı sağlar. Lineer tepki teorisindeki bu pertürbatif yaklaşımlar DFPT olarak adlandırılırlar.

Hesaplamalar bakımından (2.43) denklemindeki iletim bantları üzerinden toplamı kaldırmak uygundur, Baroni ve çalışma arkadaşları [27] sistemin birinci dereceden dalga fonksiyonunu hesaplamak için yalnızca dolu durumları içeren bir yöntem önerdiler. Hesaplama zamanı bakımından bu yöntem taban durumundaki Kohn-Sham denklemlerinin çözümüne yakın sonuçlar vermiştir.

Denklem (2.36)'daki birinci dereceden Schrödinger denklemi $|\psi_n^{(1)}\rangle$ ve $|\psi_n^{(0)}\rangle$ cinsinden yazılırsa,

$$\left(H^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)}\right)|\psi_n^{(1)}\rangle = -\left(H^{(1)} - \varepsilon_n^{(1)}\right)|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.52)$$

ortogonalite şartı ile birlikte $\varepsilon_n^{(1)}$, (2.40) denklemi ile verilir ve “paralel taşıma ölçüsü” olarak adlandırılır.

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(1)} \rangle = 0 \quad (2.53)$$

DFT’de birinci seviyeden Kohn-Sham potansiyeli,

$$H^{(1)} = T^{(1)} + v_{dis}^{(1)}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.54)$$

ve birinci seviye yoğunluğu $\psi_n^{(1)}$ ile hesaplanabilir.

$$n^{(1)}(\mathbf{r}') = \sum_{n=1}^N \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)} \quad (2.55)$$

Yukarıdaki denklem takımları öz-uyumlu olarak çözülmelidir. İlk olarak uygun bir $H^{(1)}$ tahmininde bulunulur ve bunu takiben (2.53) denklemi kısıtlamalara göre birinci seviye dalga fonksiyonunu elde etmek için (2.52) denklemi çözülür. Daha sonra, birinci seviye dalga fonksiyonları kullanılarak (2.55) eşitliğinden birinci seviye yük yoğunluğu hesaplanır. Yeni $H^{(1)}$, elde edilen birinci seviye yük yoğunluğu ile hesaplanır. Bu işlemler silsilesi öz-uyum yakalanana kadar devam eder.

2.4.3. Varyasyonel yaklaşım

Bir önceki bölümde $\varepsilon_n^{(2)}$, ikinci dereceden enerji türevlerini hesaplamak için gereken birinci seviye dalga fonksiyonları, Steinheimer denklemlerinin doğrudan çözümüyle elde edilir. Alternatif bir yöntem olarak, ikinci seviye enerji türevleri varyasyon prensibi ile elde edilebilir. İkinci seviye enerji türevleri varyasyon prensibine uyan birinci seviye dalga fonksiyonlarının sapmasına bağlı olarak doğrudan minimize edilebilir.

1930’da Hylleraas [34] tarafından yapılan iki elektronlu sistem hesaplamaları kuantum mekaniksel Hamiltonyenin öz enerjilerinin $(2n+1)$ ‘inci türevinin öz fonksiyon ve onun ilk n türevi bilgisi ile hesaplanabileceğini gösterdi. Aynı çalışmada öz enerji ifadesinin ikinci seviye türevinin dalga fonksiyonunun ilk seviye türevindeki sapmalardan dolayı varyasyonel olduğu gösterilmiştir. 1956’da yalnızca öz fonksiyonların n ’inci seviyesine kadarki değişiminden kuantum mekaniksel Hamiltonyenin öz enerjisinin $(2n+1)$ ’inci türevini veren Hamiltonyenin küçük pertürbasyon parametreleri ile yavaşça değiştiği düşünülen benzer yöntem Dalgarno ve Stewart [35] tarafından sunuldu. Dupont-Bourdelet [36] küçük parametrelere bağlı olarak Hamiltonyeni genelleştirmişlerdir. 1961 ‘de Sinanoğlu [37] herhangi bir varyasyonel prensibin çift-mertebe (even-order) varyasyon prensiplerini veren pertürbasyon teorisi ile birleştirilebileceğini gösterdi. Gonze [28] $(2n+1)$ teoremi için rastgele çift-seviye pertürbasyonlarının varyasyon prensibine dayalı açık formüllerini vermiştir. Gonze aynı zamanda rastgele seviyelerdeki pertürbasyon açılımlarında DFPT için adyabatik pertürbasyonlarda üretmiştir [29]. Varyasyonel yaklaşım yönteminin detayları Gonze’nin çalışmasında verilmiştir [28].

2.4.4. Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin pertürbatif şekli

Kohn-Sham enerji fonksiyoneli için pertürbasyon teorisine varyasyonel yaklaşım üzerinden tartışmadan önce, DFT ‘nin temel denklemlerini yazmak uygun olacaktır. $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ortonormalite kısıtlaması altında elektronik sistemin toplam enerjisinin minimizasyonu Lagrange çarpım yöntemi kullanılarak yapılabilir.

$$E[\Phi_\alpha] = \sum_{\alpha=1}^N \langle \Phi_\alpha | T + v | \Phi_\alpha \rangle + E_{Hxc}[n] - \sum_{\alpha,\beta=1}^N \Lambda_{\alpha\beta} [\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta}] \quad (2.56)$$

E_{Hxc} , Hartree ve değiş-tokuş korelasyon enerjilerinin toplamı, $\Lambda_{\alpha\beta}$ ’ler $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ortonormalite şartına uygun Lagrange çarpımlarıdır ve bu kısıtlamalar sistem spin dejenere iken N ’in elektron sayısının yarısına eşit olan yörünge sayısının yarısı olduğu tüm dolu yörüngeler için geçerlidir. Uygun Euler Lagrange denklemleri,

$$H|\Phi_\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^N \Lambda_{\alpha\beta} |\Phi_\beta\rangle \quad (2.57)$$

Burada Hamiltonyen,

$$H = T + v_{KS} = T + v + v_{Hxc} \quad (2.58)$$

Yukarıdaki denklemler için pertürbasyon genişlemelerini hesaplandıktan sonra aşağıdaki ifadeyi elde etmek mümkündür [29],

$$\begin{aligned} E^{(m)} = & \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^m \sum_{l=0}^n \delta(m-j-k-l) \langle \Phi_\alpha^{(j)} | (T+v)^{(k)} | \Phi_\alpha^{(l)} \rangle + \\ & \frac{1}{m!} \frac{d^m}{d\lambda^m} E_{Hxc} \left[\sum_{\alpha=0}^N \left(\sum_{j=0}^n \lambda^j \Phi_\alpha^{(j)*}(r) \right) \left(\sum_{k=0}^n \lambda^k \Phi_\alpha^{(k)}(r) \right) \right] \Big|_{\lambda=0} - \\ & \sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^m \sum_{l=0}^n \delta(m-j-k-l) \Lambda_{\alpha\beta}^{(k)} \langle \Phi_\alpha^{(j)} | \Phi_\beta^{(l)} \rangle + \\ & \sum_{\alpha,\beta=1}^N \Lambda_{\alpha\beta}^{(m)} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Burada, $m=2n$ veya $m=2n+1$ dir. Her iki durum için, yalnızca n 'inci seviyeye kadarki dalga fonksiyonları gereklidir ve genişlemenin çift kuvvetleri ($m=2n$) için bu fonksiyonel tamamen varyasyoneldir.

2.4.5. İzole atom için Kohn-Sham problemi

Tek elektronlu bir atom için; $V(\mathbf{r}) = V(r) = -\frac{Z}{r}$ Coulomb potansiyeli küresel simetrik olduğundan çözüm radyal ve açısal kısımlara ayrılabilir.

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \psi_{nl}(\mathbf{r})Y_{lm}(\Theta, \varphi) = r^{-1}\varphi_{nl}(\mathbf{r})Y_{lm}(\Theta, \varphi) \quad (2.60)$$

Denklem (2.60)'deki son ifade küresel simetrik Schrödinger denklemini basitleştirmek için verilmiştir ve $Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$ normalize edilmiş küresel harmoniklerdir. n baş kuantum sayısı için küresel simetrik Schrödinger denklemi, radyal denkleme indirgenebilir.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \varphi_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{dış}(r) - \varepsilon_{n,l} \right] \varphi_{nl} = 0 \quad (2.61)$$

Çok parçacıklı sistem için Kohn-Sham yaklaşımında, tek-parçacık denklemlerinin biçimi yukarıdaki radyal Schrödinger denklemine benzerdir, yalnızca saf Coulomb potansiyeli yerine V_{etkin} , etkin potansiyel gelir. V_{etkin} 'in küresel simetrik seçilmesi ile yerine koyma işlemi doğrudan yapılabilir.

Yoğunluk;

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n,l,m}^{occ} |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{n,l}^{occ} (2l+1) |\psi_{nl}(\mathbf{r})|^2 = n(r) \quad (2.62)$$

Dış Potansiyel;

$$V_{dış}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} = V_{dış}(r) \quad (2.63)$$

Hartree potansiyeli,

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{n(r')}{[(r-r'\cos\theta\sin\varphi)^2 + (r'\cos\theta\sin\varphi)^2 + (r\sin\theta)^2]^{1/2}} dr' d(\cos\theta) d\varphi = V_H(r) \quad (2.64)$$

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn}[n(r)] = V_{xc}(r) \quad (2.65)$$

Toplam etkin potansiyel,

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (2.66)$$

Böylece bağımsız parçacık Kohn-Sham durumları $L=l, m$ açısal kuantum durumlarına göre sınıflandırılabilirler. Artık tek-parçacık denklemleri, tek-elektronlu atom için Schrödinger denklemine benzerdir.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \varphi_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{etkin}(r) - \varepsilon_{n,l} \right] \varphi_{nl} = 0 \quad (2.67)$$

3. PSEUDOPOTANSİYEL YAKLAŞIMI

PSP yaklaşımı basit olarak, elektronik yapı hesaplamalarında oldukça etkili bir yöntem olan atomik çekirdek durumlarını ve bunların bağlanmasında rol oynayan güçlü potansiyelleri ihmal etmektir [18,38,39].

PSP yaklaşımının arkasında gizlenen fiziksel sebep, atomun çekirdek elektronları, farklı kimyasal çevrelere yerleştirildiklerinde dalga fonksiyonlarının değişmez kalması ve valans dalga fonksiyonlarının çekirdek durumlarına ortogonal olmasını sağlayan çekirdek dalga fonksiyonlarının bağlanmaya büyük katkı sağlamasıdır. Gerçek atom potansiyeli çekirdek elektronlarının etkilerini ortadan kaldıracak bir PSP ile değiştirilebilir. Bu fiziksel yaklaşım kullanılarak sonsuz sayıda PSP üretilir ve bunlar farklı kimyasal ortamlara yerleştirildiklerinde hem çekirdek bölgesi dışında tüm-elektron etkisini yeteri kadar azaltan hem de hesaplama bakımından etkin olan PSP'ler üretilmesini sağlar. PSP yöntemi, matematiksel ve sayısal olarak düzlem-dalga temelinde kristallerde uygulanabilecek en basit ve doğal yöntemdir [40-42].

Sonsuz sayıdaki düzlem dalgaları sonlu sayıya düşürmek için kesme-enerjisine gereksinim olsa da, hesaplamalar için gerekli olan düzlem dalgaların sayısı, çekirdek bölgesi yakınlarında yörüngelerin dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerinden dolayı halen oldukça fazladır. Tüm-elektron hesaplamaları hem valans hem de çekirdek elektronlarını içerdiğinden uzun hesaplama zamanları gerektirir. Pseudopotansiyel yaklaşımı elektronik dalga fonksiyonlarını genişletirken düzlem dalga sayısını kabul edilebilir boyuta indirger [18,38].

Birçok moleküler ve katı hal sistemlerinde, atomik durumları valans ve çekirdek durumu olarak ayırmak mümkündür. Valans durumları, moleküllerdeki ve katılardaki kimyasal bağlanmalardan sorumludur. Bunun aksine, çekirdek durumları sıkı bağlanmıştır, kendi atomik düzenlerinde donmuşlardır, kimyasal olarak asaldırlar ve çevreden bağımsızdırlar. Bu yüzden, PSP yaklaşımı tüm-elektron dondurulmuş çekirdek problemini yalnızca valans elektronlarını da içeren eşdeğer probleme indirger. PSP yaklaşımında güçlü iyonik potansiyel ve çekirdek elektronları kaldırılır ve daha zayıf olan etkin PSP ile değiştirilerek çekirdek

bölgesinde hızlı şekilde salınım yapan valans dalga fonksiyonlarını çekirdek bölgesinde yavaşça değişen pseudo-dalga fonksiyonları ile değiştirir.

3.1. Pseudopotansiyeller Nasıl Üretilir

İyonik potansiyel Coulomb çekim terimi ve kısa erim terimlerinin toplamı şeklindedir. İlk terim “bölgesel (local)” terimdir ve atomik valansla tanımlanır. “Bölgesel olmayan (nonlocal)” terim ortogonallik şartından dolayı çekirdek elektronları üzerinde valans elektronlarının etkisini gösterebilmeli ve aynı zamanda çekirdek ve valans durumları arasındaki elektrostatik potansiyel ve değiş-tokuş korelasyonu içermelidir. Bölgesel olmayan PSP ‘nin en genel biçimi,

$$V_s(\mathbf{r}) = V_s^{bölgesel}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{maksimum}} V_{s,l}^{nl} P_l \quad (3.1)$$

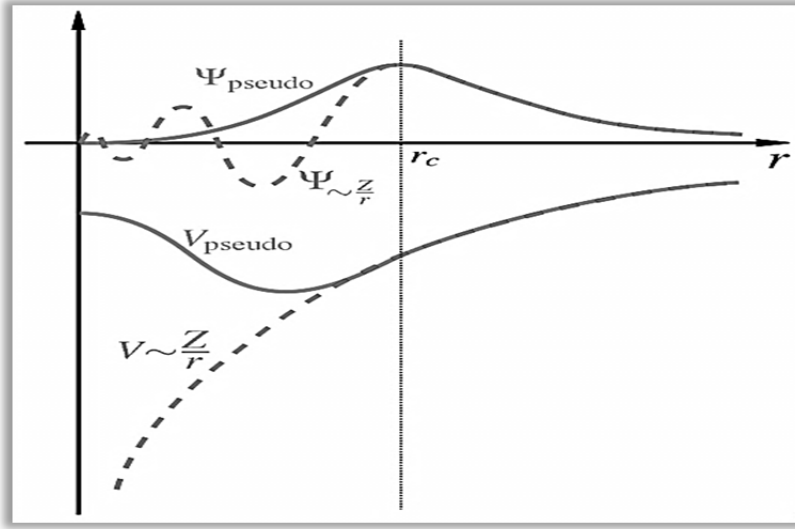
s indeksi, atomu belirtir ve P_l aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$P_l[f(\mathbf{r})] = \sum_{m=-l}^{m=l} f_{lm}(\mathbf{r}) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

Y_l^m , l açısal momentumunun küresel harmoniğidir ve f_{lm} , $f(\mathbf{r})$ fonksiyonunun genişletme sabitleridir.

Çekirdek bölgesinde yeteri kadar pürüzsüz olan bölgesel olmayan norm korunumlu PSP’ler düzlem dalga baz setinde etkili biçimde kullanılabilirler. Bunlar farklı çevrelerde iyonların saçılma özelliklerinin tanımlanmasında oldukça kullanışlıdır. Bu özellik bölgesel olmayan norm-korunumlu PSP’lerin doğruluğunu ve taşınabilirliğini artırır. PSP’lerin üretimi tek düze değildir ve oldukça iyi sonuçlar veren PSP’ler hakkında birçok çalışma mevcuttur [40-42, 48, 50]. AE ve pseudo-elektron potansiyelleri ve bunlarla uyumlu dalga fonksiyonları Şekil 3.1 de şematik olarak verilmiştir. Şekilden, çekirdek bölgesi elektronlar tarafından doldurulduğu için çekirdek bölgesi yakınında AE dalga fonksiyonunun hızlı şekilde salınım yaptığı ve valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının ortogonallığı sağlamak için hızlı şekilde salınım yapması gerektiği görülmektedir. PSP’ler çekirdek bölgesinde radyal düğüm noktaları vermeyecek şekilde

oluşturulur ve PSP'ler ile pseudo-dalga fonksiyonları r_c , kesme-yarıçapının dışında gerçek dalga fonksiyonları ve potansiyellerle uyumludur. r_c , kesme-yarıçapı dışında AE dalga fonksiyonları ile uyumlu PSP'ler “norm-korunumlu (norm-conserving) pseudopotansiyeller” olarak adlandırılır. PSP'ler elementlerin atomik özelliklerini koruyacak şekilde seçilmelidir. Bu yüzden PSP'lerin uyması gereken bazı genel gereksinimler mevcuttur.



Şekil 3.1. Tüm-elektron ve pseudo-elektron potansiyelleri ve bunlarla uyumlu dalga fonksiyonları

PSP kavramı, çekirdek elektronu etkilerinin etkin potansiyel terimi ile yer değiştirmesi ile alakalıdır. PSP üretme işlemi, Kohn-Sham [43] yaklaşımı kullanılarak atomik problemin çözülmesi ile başlar. İlk olarak, Kohn-Sham yörüngeleri elde edilir, valans ve çekirdek durumları arasında rastgele bir ayırım yapılır. Çekirdek durumları çevrelerine nazaran daha yavaş değişeceklerinden çekirdek durumu etkileri atomik konfigürasyondan çıkarılan model potansiyel ile değiştirilir ve bunun taşınabilir olduğu düşünülür. Valans durumlarının çekirdek bölgesi yakınlarında daha hızlı osilasyon yaptıkları gözlenir. Yeni potansiyelin tanımlanması ile valans durumları yumuşatılmış olur [39]. Verilen bir atom için PSP üretilmek isteniyorsa aşağıdaki işlem sırasını takip etmek gerekir;

1. *Uygun yoğunluk fonksiyoneli seçimi:* Birçok yoğunluk fonksiyoneli ifadesi, hali hazırda kullanılmakta olan kodlar içinde belirtilmiş ve bunların doğrulukları birçok çalışma ile de ispatlanmış, varsa hataları düzeltilmiştir. Bu yüzden yaygın olarak kullanılmamış fonksiyonel ifadelerinden kaçınmak gereklidir. PSP'ler, daha sonra hesaplamalarda kullanılacak aynı fonksiyonelle üretilmelidirler. Örneğin; Gradyent-düzeltilmeli (gradient-corrected) fonksiyonel ile LDA'nın birlikte kullanımı uygun değildir.
2. *Valans ve çekirdek durumları seçimi:* Valans durumları bağlanmaya katılan, çekirdek durumları ise katılmayan durumlardır. Bu adım başta gereksiz gibi görünse de bazen durum daha karmaşık olabilmektedir. Tüm bu durumlarda, *ns*, *np* ya da *nd* "yarı-çekirdek (semicore)" durumları gibi en yüksek seviye çekirdek durumlarını valans durumuna eklemek hesaplama yönünden zor olabilir, fakat düşük taşınabilirliğe karşı yapılması zorunlu bir işlemdir. Bu durum, aynı atomun doğal valans durumunda ya da metalik bağlanmada güzel sonuçlar verirken farklı yapı ve bağlanmaların düzgün sonuçlar vermemesi durumunda kullanılabilir. Yarı-çekirdek durumlarını valans durumları içine sokmak PSP'i zorlaştırır, elektron sayısını azaltır ve böyle bir durumun gerekmediği uygulamalar için PSP'yi daha az kullanışlı hale getirir [43].
3. *Referans konfigürasyonu seçimi:* Referans konfigürasyonu herhangi bir dizilim olabilir ancak katılar ve moleküller için umulandan daha uzak olmamalıdır. Sonuçlar seçilen konfigürasyona çok duyarlıdır. III-V zinc-blend yarı-iletkenlerde, örgü parametreleri, *d* anyon ve *p* katyon durumları arasındaki *p-d* çiftleşmesinden dolayı katyonun *d* potansiyelinin biçimine daha çok bağlıdır [45]. Referans konfigürasyonu değiştirilerek, denge örgü parametresi % 1-2 oranında değiştirilebilir. Bu değişim bir sorun teşkil etmez ve PW-PSP-LDA yöntemleri için kabul edilebilir hata oranı seviyesindedir. TM [40] yaklaşımında en düşük *n* kuantum sayısının valans durumunun tüm *l* 'leri üzerinden PSP türetilir. Eğer aynı *l* değerine sahip daha yüksek *n* değerli durumlar var ise bu durumlar boş kalmalıdır. İstenildiği kadar yüksek *l* değeri için PSP hesaplanabilir ancak bunların

hepsini PW hesaplarında kullanma zorunluluğu yoktur. Genel kural, çekirdek bölgesinde $l=l_c$ 'ye kadar duruma sahip olan atom $l=l_c+1$ 'e kadar açısai momentuma sahip bir PSP'ye ihtiyaç duyar, çünkü bunların hepsi için çekirdek durumunda ortogonallik yoktur. Sonuç olarak, PSP açısai momentum üzerinde l_c 'ye kadar gösterime sahip ve $l=l_c+1$, PW hesaplamaları için bölgesel referans durumu olmalıdır.

4. *AE dalga fonksiyonu üretimi*: Tüm elektron hesaplamaları pseudo-atom ile gerçek atom için yapılan hesaplamaları karşılaştırarak, hesaplamada kullanılan PSP'nin kullanışlılığını kontrol etmek için gerçekleştirilir. Tüm elektron hesaplamalarında yapıdaki tüm elektronlar üzerinden bir hesap yürütülürken PSP yaklaşımında bir atom için hesap yapıldığı düşünülebilir. Hesaplama sonucunda beklenen durum, valans AE ve PSP öz değerlerinin eşit olmasıdır.
5. *Eşleme yarıçapı seçimi*: r_c eşleme yarıçapında l açısai momentinin AE ve PSP dalga fonksiyonları veya en azından bunların sürekli birinci türevleri ile uyumlu olması gerekir. r_c 'nin seçimi çok önemlidir ve aşağıdaki kriterlere göre yapılmalıdır;
 - r_c , verilen herhangi bir l 'nin dalga fonksiyonunun en dış düğüm noktasından (node) daha büyük olmalıdır.
 - r_c , ne kadar büyük olursa potansiyel o kadar yumuşar, böylece daha az PW 'e gereksinim duyulur, fakat aynı zamanda taşınabilirliği azalır. TM [40] yaklaşımında, r_c dışında dalga fonksiyonu uyumu kesindir, VBC [44] yönteminde yaklaşıktır. Sonuç olarak, benzer yakınsama ve taşınabilirlik için VBC yaklaşımındaki r_c , TM yaklaşımındakinden daha küçük seçilmelidir. Katıda ve molekülde PW, kesme enerjisini tanımlayan en sıkı atomdur,
6. *Çekirdek düzeltmesi seçimi*: Çekirdek-düzeltilmesi, değiş-tokuş potansiyelinde kısmi non-lineerlik durumunda yapılır. PSP üretiminde ilk olarak istenilen, PSP dalga fonksiyonu ve enerjilerinde bir potansiyel üretmektir. Öz PSP'yi perdeleme (screening) kısmından ayırmak için yalnızca valans yükü tarafından oluşturulan perdeleme potansiyelinin kaldırılması gerekir. Bu bir hata verir, çünkü değiş-tokuş potansiyeli yük

yoğunluğunda lineer değildir. Çekirdek-düzeltilmesi ile PSP kullanılırken perdelenmemiş adımda “yumuşatılmış-çekirdek-yükü (smooted-core-charge)” valans yüküne eklenebilir.

7. PSP üretilir.
8. *PSP ‘nin taşınabilirlik (transferability) kontrolü*: PSP taşınabilirliğini tam olarak kontrol edebilmek için geliştirilmiş bir yöntem yoktur. Taşınabilirlik kontrolünü basitçe yapmak için PSP ve tüm elektron hesaplama sonuçlarının başlangıç değerlerinden farkına bakmak gerekir. PSP ve tüm elektron sonuçları arasındaki enerji farkı, PSP’in ne kadar iyi olduğu hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Örneğin; $\approx 0.001 R_y$ ’lık bir hata çok iyi iken $\approx 0.01 R_y$ kabul edilebilirdir. Kesme-yarıçapının ilerisinde atomik ve pseudo-dalga fonksiyonlarının birbiri üzerine binmiş olması çok önemlidir. Taşınabilirlik kontrolü için diğer bir yöntem de AE ve PSP logaritmik türevlerinin karşılaştırılmasıdır.
9. *Gerekli kesme (cut-off) enerjisi kontrolü*: Kesme fonksiyonlarının enerji seviyeleri PW hesaplamalarından elde edilenlere yakın olmalıdır. Çekirdek yarıçapı, bu yarıçap dışında AE ve pseudo-dalga fonksiyonlarının uyuşacağı şekilde seçilmelidir (norm-korunumu şartı).
10. *Birbirinden ayrılabilirlik (seperability) kontrolü*: PW hesaplamalarında yüksek l değerlerini bölgesel kısım olarak seçmek uygundur, çünkü düşük l ’lerden daha çok sayıda projektör yansımayı ortadan kaldırır. Hayalet durumları kontrol etmenin iki yolu vardır. İlki, “hayaletlerin” görünümü için bilinen yöntemleri kullanmak [47]. İkincisi, AE ve PSP logaritmik türevlerini KB sonuçlarıyla karşılaştırmak. Bazı durumlarda mükemmel bir PSP oluşturulsa bile bölgesel referans durumunu nasıl seçtiğimize bağlı olmaksızın hayalet durumlar gözlenir. Bu durumda farklı referans konfigürasyonu ve kesme yarıçapı ile hesaplara yeniden başlamak gerekir.

Genel olarak PSP oluşumu şu şekildedir;

H hamiltonyeni, $\{|\chi_n\rangle\}$ çekirdek durumları, $\{E_m\}$, çekirdek özdeğeri olmak üzere, $|\psi\rangle$ tek valans durumlarını daha yumuşak olan $|\phi\rangle$ durumu ile değiştirilir ve geriye kalan kısım çekirdek durumları üzerinden genişletilerek,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{\text{çekirdek}} a_n |\chi_n\rangle \quad (3.3)$$

eşitliği çekirdek durumlarından biri ile çarpılırsa, valans durumlarının çekirdek durumlarına ortogonal olma şartından,

$$\langle \chi_n | \psi \rangle = \langle \chi_n | \phi \rangle + \underbrace{\sum_n^{\text{çekirdek}} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle}_{a_m} = 0 \quad (3.4)$$

Denklem (3.3)'in sağ tarafı $|\phi\rangle$, pseudodalga fonksiyonu cinsinden yazılırsa,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle \quad (3.5)$$

elde edilir ve bu ifade Hamiltonyen'de yerine konulursa,

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_n^{\text{çekirdek}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E|\phi\rangle \quad (3.6)$$

elde edilir. Sonuç olarak, yumuşak pseudo-dalga fonksiyonu gerçek valans dalga fonksiyonu ile aynı enerjiye sahip etkin bir eşitlik sağlar. İzole atomlarda, n indisi n , l , m_l indislerinin tümünü belirtir. Potansiyel $\mathbf{L.S}$ çiftlenmesi gibi terimler içermediğinden m_l dejenereliği kalkar, n ve l 'den gelen katkılar hesaba katılır. (3.6) denklemi yumuşak pseudodalga fonksiyonu için öz değer denklemi olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir,

$$(H + \hat{V}_{nl})|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (3.7)$$

burada $\hat{V}_{nl}$, ekstra potansiyeli küresel simetriden dolayı l 'ye bağlıdır ve etkisi çekirdekte sınırlanır (lokalize olur). $E > E_n$ olduğundan, itici potansiyeldir ve kısmen de olsa çekici Coulomb potansiyeli etkisini azaltır. Sonuçta, elde edilen potansiyel orijinal potansiyelden daha zayıf bir potansiyeldir. Bu da yeni potansiyelin öz durumlarının daha yumuşak olduğunu gösterir.

3.2. Norm-korunumlu Pseudopotansiyeller

Elektronik yapı hesaplamalarını basitleştirmekte kullanılan PSP'leri elde etmek için iki yol mevcuttur, ilki; uygulanan yumuşatmanın iyon potansiyelleri deneme yolu ile deneysel enerji bantlarına uydurulur. Sonuç olarak, dalga fonksiyonları yaklaşık olarak tanımlanır. İkincisi; PSP konseptinin temelini oluşturan “Ortogonal Düzlem Dalga (Orthogonal Plane Wave, OPW)” atomik hesaplamalarından “ilk prensip” PSP'lerin üretilmesinde kullanılmıştır. Bu son potansiyeller merkezde sıkı bağlı olduklarından “sıkı çekirdek (hard core)” olarak tanımlanırlar. Elde edilen dalga fonksiyonları genelde çekirdek bölgesi dışında doğru biçimi verirler, bununla birlikte, gerçek dalga vektöründen normalizasyon faktörü kadar farklıdır.

Geniş ölçüde kullanılan NCPSP'lerin sahip olması istenilen bazı özellikler vardır. Bunlar, Bölgesel Yoğunluk Fonksiyonu (Local Density Function, LDF) teorisine dayanan temel ilkeler öz uyumlu atomik potansiyeller ile hesaplanırlar. Bunlar r_c , çekirdek yarıçapının ilerisinde normalize tüm potansiyel dalga fonksiyonları ile özdeş olan düğüm noktasız valans dalga fonksiyonları üretirler ve bunlar tamamen normalizedir. Bu son özellik PSP hesaplamalarındaki bağlanmaların, değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinin ve öz uyumlu elektrostatik potansiyelin oluşturulmasında ayrı bir öneme sahiptir. Aynı zamanda, NCPSP'ler bağlı valans durum enerjisinde birinci seviye enerji farkından uzak tüm atom potansiyelinin saçılma gücünü üretirler.

Enerjiden bağımsız PSP'lerin sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir.

1. Gerçek ve pseudo valans öz değerleri seçilen “deneme” atomik konfigürasyon ile uyumlu olmalıdır.

$$\hat{H}|\psi_{nl}^{AE}\rangle = \varepsilon_{nl}|\psi_{nl}^{AE}\rangle \quad (3.8)$$

$$(\hat{H} + V_{nl})|\psi_{nl}^{PS}\rangle = \varepsilon_{nl}|\psi_{nl}^{PS}\rangle \quad (3.9)$$

2. Gerçek ve pseudo atomik fonksiyonları r_c yarıçapı ilerisinde aynı olmalıdır.

$$\psi_{nl}^{AE}(\mathbf{r}) = \psi_{nl}^{PS}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

3. Her bir valans durumu için (norm-korunumu) 0'dan r' 'ye gerçek ve pseudo yük yoğunlukları $r > r_c$ için aynı olmalıdır.

$$\int_0^R |\phi_{nl}^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^R |\phi_{nl}^{PS}|^2 r^2 dr \quad (3.11)$$

4. $r > r_c$ için gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının logaritmik türevleri ve bunların ilk enerji türevleri aynı olmalıdır.

$$\left[(r\phi^{AE}(\mathbf{r}))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{AE}(\mathbf{r}) \right]_R = \left[(r\phi^{PS}(\mathbf{r}))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{PS}(\mathbf{r}) \right]_R \quad (3.12)$$

3 ve 4 nolu özellikler, pseudo yük yoğunluğunun gerçek bir fiziki obje olarak ele alındığı öz uyumlu hesaplamaların kimyasal şartlarının değişkenliğinde PSP'in en uygun taşınabilirliğe sahip olması için gereklidir [42]. Bu uygulama, çekirdek bölgesi dışında doğru yük yoğunluğu vermesi için renormalize edilen pseudo dalga fonksiyonlarının çekirdek durumları ile ortogonalize olmasını gerektiren OPW yaklaşımına ters düşmektedir [42]. 3 nolu özellik, Gauss teoreminden yola çıkarak, r_c dışında üretilen elektrostatik potansiyelin gerçek ve pseudo yük dağılımları için özdeş olduğunu garanti eder. 4 nolu özellik, gerçek iyon çekirdeklerinin saçılma özelliklerinin bağlanma olarak minimum hata ile yeniden üretildiklerini veya atomik seviyelerden uzaktaki “bant kaymalarını(banding shifts)” garantiler. Norm-Korunumlu Pseudopotansiyel (Norm-conserving Pseudopotential, NCPSP) yaklaşımının temel taşı, taşınabilirlik ile alakalı bu iki özelliğin aynı temele dayanmasıdır.

Sonuç olarak, NCPSP'ler AE bant yapı hesaplarını yüksek doğruluk ile verirler [42]. Bunlar periyodik tablodaki her bir atom için Referans [41]'de hesaplanmış ve tablo haline getirilmiştir. Hesaplama sonuçları, örgü sabitleri, elastik özellikler, titreşim frekansları ve yapı faz geçiş özellikleri, deneyler ile

büyük uyum içindedir [49]. NCPSP'leri oluşturmak için aşağıdaki adımları izlemek gerekir.

1. AE atomik sistemi çözülmelidir.
2. Hangi durumların çekirdek, hangilerinin valans durumu olacağına karar verilir.
3. Valans durumları için $V_{nl}(\mathbf{r})$ PSP'leri türetilir. Bunu yapmak için birkaç yöntem vardır. Çekirdek bölgesi için analitik bir fonksiyonun seçildiği Kerker [39] yöntemi de bunlardan biridir. Kerker tarafından seçilen analitik form,

$$\phi_{nl}^{PS}(\mathbf{r}) = e^{\rho(r)} \quad (3.13)$$

burada $\rho(\mathbf{r})$, r_c 'de gerçek çözümle ve onun türevleri ile uyumlu dördüncü seviye bir polinomdur.

4. Pseudo-dalga fonksiyonu için bir biçime sahip olduğumuzda, Schrödinger denklemi aşağıdaki denkliği sağlayacak şekilde değiştirilir,

$$V_{nl,toplam}(\mathbf{r}) = \varepsilon - \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\frac{d}{dr}\phi_{nl}^{PS}(\mathbf{r})}{\phi_{nl}^{PS}(\mathbf{r})} \right] \quad (3.14)$$

Burada unutulmaması gereken; $\psi(\mathbf{r}) = r\phi(\mathbf{r})$ olduğudur.

5. Schrödinger denkleminin değiştirilmesi ile elde edilen $V_{l,toplam}(\mathbf{r})$ potansiyeli yalnızca istenilen iyonik potansiyel değil, aynı zamanda, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinden gelen katkıyı da içerir.

$$V_{nl}(\mathbf{r}) = V_{l,toplam}(\mathbf{r}) - V_{H,x}^{PS}(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Burada Hartree ve değiş-tokuş korelasyon katkıları pseudo-dalga fonksiyonu için hesaplanmıştır. Bu operasyon “perdelememe (unscreening)” olarak adlandırılır. V_{nl} 'leri belirlemenin tek bir yolu yoktur. İki zıt düşünce mevcuttur,

- İyi taşınabilirlik, küçük r_c
- Daha yumuşak PSP'ler, büyük r_c

En iyi PSP bu iki şart arasında dengeyi sağlayabilir.

Üretim işlemi aynı olmasına rağmen PSP'nin biçimi hesaplama kolaylığı, doğruluk gibi kriterlere bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Önemli nokta, PSP'lerin atomik konfigürasyonda oluşturulmaları ve taşınabilir olmalarıdır.

PSP çekirdek potansiyeli ile yer değiştirdiğinde, küresel simetriktir ve her bir l açısai momentumu için ayrı ayrı incelenmiş durumdadır. Bu, $V_{nl}(r)$, bölgesel olmayan (nonlocal) ve l -bağımlı model PSP'lerde gözlenir. Yarı bölgesel biçim için PSP,

$$V_{SL} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_{nl}(\mathbf{r}) \langle Y_{lm}| \quad (3.16)$$

Denklem (3.16)'da küresel simetriden dolayı radyal ve açısai kısımlar ayrılmıştır. Bu fonksiyon, açısai koordinatlarda bölgesel olmayan (nonlocal), radyal koordinatlarda da bölgesel (local) olduğundan, “yarı bölgesel (semilocal)” PSP olarak adlandırılır. Bölgesel olmayan kısmın biçimine bağlı olarak, yarı bölgesel PSP'ler düzlem dalga temel gösteriminde ciddi problemler oluşturur. Bu durum PSP'nin kısmi matris elemanlarının hesaba katılması ve uzun hesaplamalar ile görülebilir.

$$\langle \mathbf{q} | \hat{V}_{SL} | \mathbf{q}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{l,m} \iint e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} Y_{lm}^*(\Theta, \phi) V_{nl}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Theta, \phi) e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}'} r^2 d\Omega d\Omega' d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

Burada $\mathbf{r} = (r, \Theta', \phi)'$ radyal bileşeni üzerinden bir, açısai bileşen üzerinden iki integral alınır çünkü PSP'nin bölgesel kısmı radyal koordinatlarda olduğu gibi düzenli (regular) fonksiyon yerine “projektör” biçimindedir. Ortonormalite özelliğinden yola çıkarak, (3.17) eşitliğindeki düzlem dalgalar küresel harmonikler cinsinden yazılırsa,

$$e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l J_l(\mathbf{q}\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.18)$$

Burada $J_l(q\mathbf{r})$ 'ler küresel Bessel fonksiyonları $\hat{q}$ ve $\hat{r}$, $\vec{q}$ ve $\mathbf{r}$ ile ilgili açıları belirtir. (3.18) eşitliği (3.17) ifadesinde yerine konulup küresel harmoniklerin ortonormalite özelliği kullanılarak,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q} | \hat{V}_{NL} | \mathbf{q}' \rangle = & \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} \int (-i)^{l'} i^{l''} j_{l'}(q\mathbf{r}) j_{l''}(q'\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\hat{q}) Y_{l''m''}^*(\hat{q}') V_{nl}(\mathbf{r}) r^2 dr \times \\ & \underbrace{\int Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\Omega}_{\delta_{ll',mm'}} \underbrace{\int Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{l''m''}(\hat{r}) d\Omega}_{\delta_{ll'',mm''}} \end{aligned} \quad (3.19)$$

delta fonksiyonları kullanıldığı için lm ve $l'm'$ toplamları gider ve lm indislerine bağlı ifade kalır. Buradan, küresel harmonikler için toplam terimi kullanılarak,

$$\sum_m Y_{lm}(\hat{q}) Y_{lm}^*(\hat{q}') = \frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(\cos\Theta_{qq'}) \quad (3.20)$$

P_l ; genelleştirilmiş Legendre polinomu, $\Theta_{qq'}$; $\mathbf{q}$ ve $\mathbf{q}'$ dalga vektörleri arasındaki açıdır. Yukarıdaki tüm bu ifadeler göz önüne alınırsa (3.19) eşitliğinin beklenen değeri aşağıdaki biçimi alır.

$$\langle \mathbf{q} | \hat{V}_{NL} | \mathbf{q}' \rangle = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_l (2l+1) \int j_l(q\mathbf{r}) j_l(q'\mathbf{r}) P_l(\cos\Theta_{qq'}) V_l(\mathbf{r}) r^2 dr \quad (3.21)$$

Denklem (3.21)'den de görüldüğü üzere, yarı bölgesel PSP farklı $\mathbf{q}$ vektörleri ile düzlem dalgaları bir araya getirir. Bunun anlamı, temelde N_{pw} , düzlem dalgaları durumunda, daha büyük hesaplama yükü getiren N_{pw}^2 hesaplarının yapılması gerektiğidir [46].

Bu kadar iyi sonuçlar veren bir yaklaşım üzerinde daha fazla değişiklik yapmak istenmesinin birkaç sebebi vardır, NCPSP'ler yarıçapın bölgesel fonksiyonlarıdır, fakat her bir l açısal momentumu için farklı fonksiyonlardır. Molekülde veya katıda, dalga fonksiyonları her bir atom için tüm l bileşenlerini içerir ve genelde $l_{maksimum}=2$ veya 3 'e kadar NCPSP'leri hesaplamak gereklidir(bu potansiyel genelde yüksek l 'lere uygulanır ve "bölgesel potansiyel" olarak adlandırılır). Atomik taban durumunda dolu valans yörüngeleri içinde

bulunmayan l durumları en zayıf bağlı durumlardır ve genelde LDF atomik potansiyellerinde bağ yapmamış durumdadırlar. Sonuç olarak, bu l 'ler için tatmin edici NCPSP'ler üretirken ek iyonize konfigürasyonlar kullanmak gereklidir. Elektronik yapı hesaplarında kullanılmak istenilen fonksiyonlar, pseudo-yük yoğunluğundan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve elektrostatik potansiyelin çıkarılması ile “perdelememe” yapılan atomik NCPSP'lerden elde edilen yalın-iyon (bare-ion) NCPSP'leridir. NCPSP'lerin temel taşınabilirliği, farklı konfigürasyonlardan türetilmiş yalın-iyon NCPSP'lerin yüksek uyumluluklarını gerektirirken, çoklu konfigürasyon kullanımı işi zorlaştırır ve muhtemel bir hata sebebidir. Bu ihtimal alkali atomlar için oldukça büyüktür.

3.3. Projectör Genişletilmiş Dalga Pseudopotansiyeller

Katı maddelerin elektronik yapı özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerin büyük çoğunluğu LDA yöntemine dayanmaktadır [1, 2]. DFT teorisi taban durumdaki etkileşmeyen elektronların üzerine etkileşen elektronların taban durumlarını etkin potansiyelleri kullanarak eşleştirir. LDA yöntemi tek-parçacık Schrödinger denkleminin çözümü için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler iki grupta incelenebilir, bunlardan ilki; Andersen tarafından geliştirilen “Genişletilmiş Düzlem Dalga (Augmented Plane Wave, APW)” yöntemi [51,52] ve Kronning-Kohn-Rostocker yöntemleridir [53,54]. İkincisi; Hamann-Schlüter-Chiang tarafından geliştirilen norm-korunumlu temel ilkeler PSP'lerine dayanan pseudopotansiyel yöntemidir. Projectör Genişletilmiş Dalga (Projector Augmented Wave, PAW) yöntemi Blöchl tarafından geliştirilmiş olup, DFT kapsamında elektronik yapı hesaplamaları için oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

PAW yöntemi genişletilmiş dalga ve pseudopotansiyel yöntemlerin özelliklerini benzer elektronik yapıda bir araya getiren bir yaklaşımdır [55]. Genişletilmiş dalga yöntemleri 1937 de Slater [51] tarafından ortaya atılmış, 1947 'de Korringa [53], daha sonra 1954'te Kohn-Rostokker [54] tarafından geliştirilmiştir. Elektronik yapıyı saçılan elektron problemi gibi yaklaşmışlardır.

Bir düzlem dalga tarafından tanımlanan ve katı boyunca hareket eden bir elektron demeti düşünülürse, yapıdaki atomlardan kaynaklanan birçok saçılma gözlenecektir. Herhangi bir enerji değeri için, saçılan dalgalar yıkıcı girişim yaparlar. Bu yaklaşım enerjiye bağımlı ve potansiyele bağımlı fonksiyonlar ile baz takımı metoduna dönüştürülebilir. Temel durum fonksiyonlarını üzerinde çalışılabilir hale getirmek için, bir model potansiyel seçilmelidir: bunun için muffin-thin potansiyel yaklaşımı olarak adlandırılan, potansiyeli; atomik bölgedeki küresel simetrik potansiyelle ve ara bölgede (interstitial) sabit olarak yakınlştırır.

Pseudopotansiyel yaklaşımın temelleri 1940’larda C. Herring’in [56] OPW yöntemini bulmasına dayanır. Daha sonraları, 1959’da Philips and Kleinman [57] ve 1959’da Antonik [58] çekirdeğin çekim kuvvetini dengeleyen ortogonalite fonksiyonunu etkin potansiyelle değiştirmiştir. Pratikte potansiyel, çekirdek potansiyelini sabit bir değer olarak potansiyel modifiye edilmiştir. Bu katının ölçülmüş elektronik bant yapısını birkaç parametre ile yeniden hesaplanması ile yapılır.

Genişletilmiş dalga ve pseudopotansiyel yöntemleri 1970’lerde olgunluklarına ulaşmıştır: ilk olarak 1975’te Andersen [59], Slater’ın enerjiye bağlı APW yönteminin atomik bölgeler için kısmi dalgaların lineerleştirilmesinin enerjiden bağımsız fonksiyonlarla uyumlu olduğunu göstermiştir. Orijinal APW yönteminde sıkıntılı kısım olan, enerjiye bağlı matrisin “0” kısımları kompleks sistemlerde olduğu gibi çok küçük bir enerji bölgesinde bulunan birçok durum tanımlanmalıydı. Enerjiden bağımsız yeni baz fonksiyonları ile işlem etkili sayısal yöntemler kullanılarak çözülebilir olan daha basit genelleştirilmiş öz değer problemine dönüştürülmüş oldu. Dahası, iyi tanımlanmış baz setleri ile tüm-potansiyel hesaplamalarının yolu açılmıştır. Burada, muffin-thin yaklaşımı yalnızca baz setlerinin tanımlanmasında kullanılır. Hamiltonyenin matris elemanları tüm-potansiyel yaklaşımından elde edilir.

1979’da Hamann [42] bu yöntemle pseudopotansiyellerin nasıl oluşturulabileceğini göstermiştir. Burada pseudopotansiyellerin saçılma özellikleri birinci seviyedeki atomunki ile benzerlik göstermektedir. Bu temel ilkeler pseudopotansiyelleri, hesaplamalardaki ampirik parametrelerin ortadan

kalkmasını ve daha doğru hesaplamaların yapılmasını sağlamıştır. Bu pseudopotansiyellerin en önemli dezavantajı, 1. sıra ve geçiş metalleri için gerekli olan geniş baz seti tanımlamalarıdır.

1985'te Car ve Parrinello [60] temel ilkeler moleküler dinamik yöntemini yayınlamışlardır, böylece son teknoloji ürünü elektronik yapı hesaplamaları temelinde atomik hareketlerin simülasyonu mümkün hale gelmiştir. Dinamik fenomenleri ve sonlu sıcaklık etkilerini elektronik yapı hesaplamalarına uygun hale getirmesinin yanı sıra, temel ilkeler moleküler dinamik yöntemi elektronik yapı yöntemleri hakkında sıra dışı bir yaklaşım da getirmiştir. Hamiltonyen matrisinin diyagonalizasyonu, dalga fonksiyonu bileşenleri için klasik hareket denklemi ile yer değiştirmiştir. Sürtünme uygulanırsa, sistem taban duruma itilir. Sürtünme olmadığında gerçekten de atomik yapının dinamik simülasyonları gerçekleştirilir. Elektronik dalga fonksiyonları ve atomik pozisyonlar da benzer şekilde üretilir.

Car-Parrinello yöntemi ilk olarak, pseudopotansiyel yaklaşımına uygulanmıştır. Yöntemi genelleştirilmiş dalga yöntemine adapte etmekte aşılması zor engeller olduğu düşünülmekteydi. Esas problem potansiyele bağlı baz setlerinin kullanılmasıydı: Car-Parrinello yöntemi atomik pozisyonlar için iyi tanımlanmış eşdeğer toplam enerji fonksiyonları ve baz seti sabitlerine gereksinim duyar. Bu yüzden, PAW metodunun ana hedeflerinden biri, daha önce kullanılan genişletilmiş baz setlerinde olduğu gibi enerji ve potansiyelden bağımsız baz setlerini doğru ve sayısal olarak yeterli şekilde tanımlamaktır. Diğer gereksinimler;

- Car-Parrinello simülasyonları için yöntem pseudopotansiyel yaklaşımlara uymalıdır.
- Yöntem yakınsadığında kesin teoriye dönüşmelidir.
- Yakınsaklığı kolayca kontrol edilebilmelidir.

PAW yönteminin yaygın olarak kullanılmasının sebebi tüm bu özellikleri bir arada bulundurmasıdır.

PAW yönteminde, benzer yaklaşımlar 1990'da Vanderbilt [50] tarafından aşırı yumuşak pseudopotansiyeller bağlamında geliştirilmiştir. Yarı ampirik elektronik yapı yönteminin kullanıldığı ilk dinamik simülasyonlar Wang ve

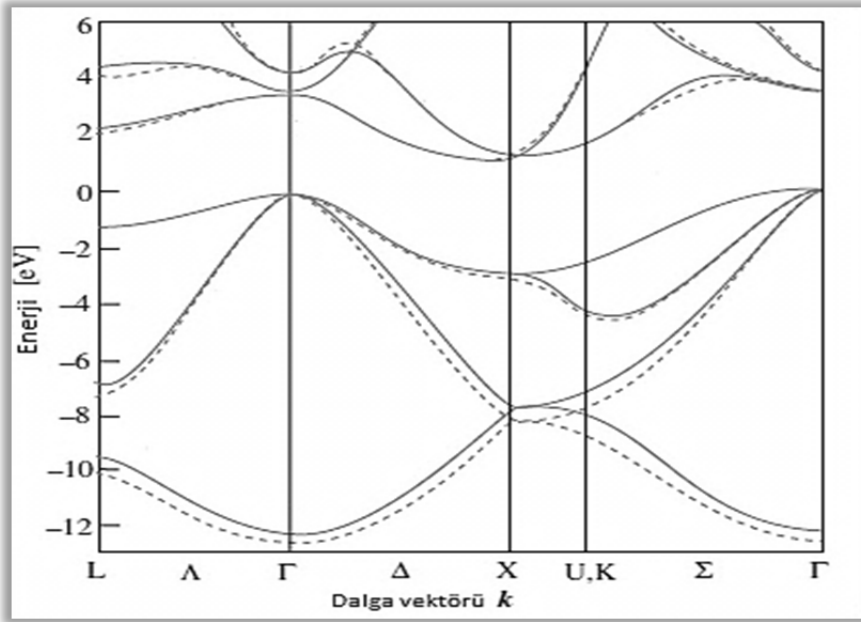
Karplus tarafından [61] 1973 'te gerçekleştirilmiştir. İlk temel ilkeler pseudopotansiyelleri Hamann [42]'dan bir yıl önce Zunger ve Cohen [62] tarafından gerçekleştirilmiştir.

PAW yönteminin temeli dönüşümdür, dönüşümler gerçek dalga fonksiyonlarını yardımcı dalga fonksiyonuna sayısal olarak doğru olacak şekilde eşler. Blöch [63] tarafından geliştirilen PAW yöntemi DFT çerçevesinde elektronik yapı hesaplarının yapılmasında bazı AE ve pseudopotansiyel yaklaşımları içinde barındıran oldukça etkili bir yöntemdir [64]. PAW formalizminde, hesaplamalar “yumuşak” pseudo dalgalar için gerçekleştirilir. PAW yönteminin detayları Blöch'ün 1994 yılında yayınladığı çalışmadan görülebilir [63].

3.4. Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu Hesaplamaları

Bu tez çalışmasında incelenen yapıların bant yapısı hesapları ABINIT programı kullanılarak pseudopotansiyel yaklaşımıyla elde edilmiştir. Pseudopotansiyel yaklaşımdan başka daha birçok yöntemle maddelerin bant yapı grafikleri elde edilebilmektedir ancak pseudopotansiyel yöntemin avantajı, diğer yöntemlerde bant yapılarının elde edilmesi için gerekli olandan daha az sayıda yapı faktörü kullanımına gereksinim duymasındır. Örneğin; elmas yapısındaki Si atomu için üç adet yapı faktörü, birim hücrede iki farklı atom bulunan zinc-blend (ZB) yapılar içinse altı adet yapı faktörü yeterlidir. Ab initio pseudopotansiyel yöntemleri bant yapısı hesaplamaları için atomik pseudopotansiyelleri ve kristal yapısının modelini kullanarak hesaplamaya başlar. Dalga fonksiyonları elde edildikten sonra valans elektronlarının potansiyele katkısı hesaplanır. Bu veriler toplam tek-elektron potansiyelinin hesaplanmasında kullanılır ve elde edilen potansiyel başlangıç potansiyeli ile karşılaştırılır. Başlangıç potansiyeli ile tek-elektron potansiyeli arasında uyum sağlandığında öz-uyumluluk sağlanmış olur. Çok-cisim etkilerini içeren değiş-tokuş korelasyon etkisi Bölüm 2'de detaylı olarak anlatılan LDA yaklaşımı ile hesaplanır. LDA yöntemi birçok maddenin valans ve iletim bantlarının dağılımını doğru bir

biçimde hesaplasa da bu yöntemin en önemli eksikliği Ge ve GaAs gibi yapılarda valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı değerlerini çok küçük vermesidir. Bu örneklerde valans bandı deneysel sonuçlarla büyük bir uyum içindeyken iletim bandı daha düşük enerjilere denk gelmektedir. Bu eksiklik kullanılan pseudopotansiyellerde tüm etkilerin hesaba katılmasıyla giderilebilir. Şekil 3.2’de Si atomunun pseudopotansiyel teknik kullanılarak elde edilmiş bant yapı grafiği görülmektedir.



Şekil 3.2. Si ‘un pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak hesaplanan bant yapısı grafiği.

Kesikli çizgiler bölgesel PSP’ler, devamlı çizgiler bölgesel olmayan PSP hesaplamalarını göstermektedir [65]

Birçok fiziksel şartta durum yoğunluğu önemli bir yere sahiptir. Bunun nedeni oldukça basittir; sistemin hangi durumunun dolu olup olmadığının anlaşılmasında durumların enerjileri kontrol faktörü durumundadır. Bu yüzden, durum yoğunluğu grafiklerinden sistemin toplam enerjisi bilgisine ulaşılabilir. Bantlardaki durumlar (states) ve bunların enerjiye bağlılıkları durum yoğunluğu (Density of States, DOS) grafikleri ile verilir. Absorpsiyon veya emisyon oranı, elektronların ve boşlukların katı içindeki dağılımları hesaplayabilmek için birim hacimde birim enerji başına düşen mümkün durumların sayısını bilmek gerekmektedir. Durum yoğunluğu grafiklerinin elde edilmesi için İlk olarak k

uzayında mümkün durumlar hesaplanır ve parabolik bantlarda enerji momentum ilişkisi kullanılır. Bu çalışmada yapıların toplam ve kısmi DOS grafiklerinin yanısıra fonon durum yoğunluğu (Phonon Density of States, PHDOS) grafikleride ABINIT programı kullanılarak elde edilmiştir.

3.5. Fononlar

Mükemmel bir kristali tanımlayan Hamiltonyen ifadesi,

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{\hat{Z}_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j,l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'}|} \quad (3.22)$$

şeklindedir. Elektronlar, iyon olarak tanımlanan ve çekirdek etrafında hareket eden çekirdek elektronları ve pseudopotansiyel etkisinde hareket eden valans elektronları olarak iki gruba ayrılırlar. (3.22) denklemindeki Hamiltonyen ifadesinde çekirdek hareketlerini tanımlayan kısmı denklem (3.23)'deki gibidir.

$$H_{iyon}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{\hat{Z}_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.23)$$

Burada $\mathbf{R}_j, \mathbf{P}_j, Z_j$ ve M_j , sırasıyla, çekirdek pozisyonları, momentum, yükler ve kütleyi belirtmektedir. $\mathbf{r}_i$, elektronun pozisyonudur. Bu Hamiltonyen ifadesindeki elektronik koordinatlar nükleer hareket için çözümü zorlaştırır, çünkü elektronik hareketle iyonik hareket birbiriyle ilişkilidir. Bu işlemi Born-Oppenheimer ya da adyabatik yaklaşımlarla gerçekleştirmek mümkündür. Bu yaklaşımda elektronları iyonik hareketi adyabatik olarak takip ettikleri düşünülür. Sonuç olarak (3.22) denklemindeki Hamiltonyen ifadesindeki elektronik kısım iyon pozisyonlarının bir fonksiyonu olarak çözülebilir. Diğer taraftan, iyonlar elektronik hareketi takip edemezler bu yüzden iyonlar sadece zamana bağlı adyabatik elektronik potansiyel altındadırlar. Böylece, iyonlar için Hamiltonyen denklemi,

$$H_{iyon} = \sum_j \frac{p_j^2}{2M_j} + E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.24)$$

$E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$, elektronlarla iyonlar arasındaki etkileşmeyi temsil eden, $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ pozisyonunda sabit oldukları kabul edilen valans elektronları ve iyonların toplam enerjisidir. Günümüzde gelişen bilgisayar imkânlarıyla $E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ 'in çözümü ve iyonların hareketlerinin ab initio hesaplamaları mümkün hale gelmiştir. Örgü dinamikleri üzerine birçok çalışma süper bilgisayarların keşfedilmesinden önce yapılmış olsa da bu araştırmalar fenomenal uygulamalara dayanmak zorundaydı. Bu yaklaşımda hareket denklemi, denge konumundan uzaklaşan iyonların hareket denklemi idi.

$$H_{iyon} = H_0(\mathbf{R}_{10}, \dots, \mathbf{R}_{n0}) + H'(\delta\mathbf{R}_1, \dots, \delta\mathbf{R}_N) \quad (3.25)$$

Denklem (3.25)'te $H_0(\mathbf{R}_{10}, \dots, \mathbf{R}_{n0})$, denge konumundaki tüm çekirdeklerin Hamiltonyen ifadesi ve $H'(\delta\mathbf{R}_1, \dots, \delta\mathbf{R}_N)$, $\delta\mathbf{R}_1, \dots, \delta\mathbf{R}_N$ çekirdeklerin küçük yer değiştirmeleri ile H_{iyon} 'daki değişimdir. H' ifadesini diyagonalize etmek için, H_{iyon} , $\mathbf{R}_{10}, \dots, \mathbf{R}_{n0}$ civarında genişletilmelidir. $\mathbf{R}_{j0}$, iadeleri iyonların denge konumlarını belirttiğinden, $\delta\mathbf{R}_j$ 'deki ilk terim sıfır olur. Tüm $\delta\mathbf{R}_j$ 'ler benzer olduklarından, kristal eşit oranda yer değiştirir ve şekli bozulmaz. H_{iyon} , açılımındaki en düşük mertebedeki terimler kristalin titreşimiyle alakalı olan $\delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)$ 'daki ikinci seviye terimlerdir. Yalnızca H' ifadesindeki ikinci dereceden terimler ele alınırsa, çekirdek hareketi basit harmonik osilatörün hareketiyle tanımlanır ve bu uygulama “harmonik yaklaşım” olarak adlandırılır. k iyonunun l birim hücresindeki yer değişimi $\mathbf{u}_{kl}$ olarak tanımlanırsa, Harmonik yaklaşımda H' ifadesi,

$$H'(\mathbf{u}_{kl}) = \frac{1}{2} M_k \left(\frac{d\mathbf{u}_{kl}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k', l'} \mathbf{u}_{kl} \cdot \Phi(kl, k'l') \cdot \mathbf{u}_{k'l'} \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanır. $H'(\mathbf{u}_{kl})$ ifadesi, tüm diğer atomlar denge pozisyonlarındayken (kl) iyonunun yer değiştirmesi ile iyon Hamiltonyen'indeki değişimini, $\Phi(kl, k'l')$ matrisi, (kl) ve $(k'l')$ ile tanımlanan iyonlar arasındaki kuvvet sabitlerini belirtir. Kuvvet sabiti ifadesi, ilki Coulomb çekiminden kaynaklanan iyon-iyon etkileşmesini, ikincisi valans elektronları tarafından oluşturulan dolaylı etkileşmeyi içeren iki kısımdan oluşur. Bir iyonun hareketi elektron dağılımının değişimine neden olur. Elektronların yeniden düzenlenmesi komşu iyonlar üzerine bir kuvvet etkimesine sebep olur.

Denklem (3.26)'te Hamiltonyen ifadesi ile tanımlanan örgü dinamiklerinin tayini iki adımda gerçekleştirilir. İlk olarak klasik yöntemle Hamiltonyeni elde edip hareket denklemleri çözülür. Bu klasik yaklaşımda (3.26) denklemindeki Hamiltonyen küçük genlikli osilasyonlar yapan parçacıkların enerjisini tanımlar. Klasik fizikten de bilindiği üzere, bu osilasyonlar birbirinden bağımsız olan “normal modlar” cinsinden ifade edilirler [66]. İkinci adımda normal modların enerjileri kuantize edilir. Örgü titreşiminin her bir kuantumu “fonon” olarak adlandırılır. Tek boyutlu basit harmonik hareketin kuantize enerji seviyeleri çözümü birçok kuantum mekaniği kitabında mevcuttur.

$\Phi(kl, k'l')$, hareket simetrisini verdiği için, (3.26) ifadesini diagonalize eden atomik yer değiştirmelerin kristalde elektronların tanımlanmasında kullanılan Bloch fonksiyonları gibi düzlem dalgalarla tanımlanabilmesi gerekir. $\mathbf{u}_{kl}, \mathbf{R}_l$ ile tanımlanan l 'inci birim hücresindeki k 'inci iyonun yer değiştirmesi ise,

$$\mathbf{u}_{kl}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{u}_{k0} \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega t) \quad (3.27)$$

ifadesi orijindeki birim hücrenin $\mathbf{u}_{k0}$ yer değiştirmesinin Bloch fonksiyonu gösterimidir. Burada $\mathbf{q}$ ve ω , dalga vektörü ve frekansıdır. Fononların ve elektronun Bloch fonksiyonları arasında bir fark mevcuttur. Elektron kristalde herhangi bir yerde olabilecekken, klasik yaklaşımda iyon pozisyonları kesiklidir. (3.27) denkleminde $\mathbf{R}_l$ örgü vektörünü tanımladığından, birbirinden ters örgü vektörü kadar farklı olan iki örgü vektörü eşdeğerdir. Bu durum Brillouin bölgesi şartlarında; ilk Brillouin bölgesindeki fonon frekansları diğer Brillouin bölgesindekilerle özdeşleştirilmesine gelir.

Bu sebeple, örgü titreşimleri için dalga vektörüne karşılık frekans değişimleri (fonon dağılım eğrileri) indirgenmiş bölge sınırlarında çizdirilir. (3.27) denkleminin diğer önemli bir özelliği ise serbestlik dereceleri veya bağımsız dalgaların sayısının kristaldeki atom sayısının üç katına eşit olmasıdır. (3.27) denklemini (3.26)'te yerine koyup sonuç ifadesini [66] daki klasik Hamiltonyen denkleminde kullanırsak, $\mathbf{u}_{k0}$ için bir ifade elde ederiz.

$$M_k \omega^2 \mathbf{u}_{k0} = \sum_{k',m} \Phi(km, k'0) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m) \mathbf{u}_{k'0} \quad (3.28)$$

Φ 'nin kütleyle bağlı (mass modified) Fourier transformu,

$$D_{kk'}(\mathbf{q}) = \sum_m \Phi(mk, 0k') (M_k M_{k'})^{-1/2} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m] \quad (3.29)$$

Bu ifadeyle birlikte (3.28) denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\sum_{k'} [D_{kk'}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}] \mathbf{u}_{k'0} = 0 \quad (3.30)$$

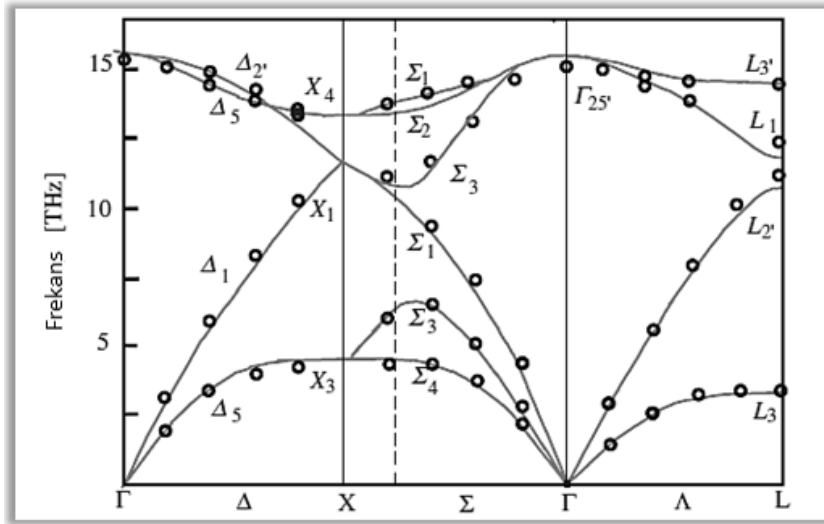
$D_{kk'}(\mathbf{q})$, dinamik matris olarak tanımlanır ve ω titreşim frekansları,

$$|D_{kk'}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}| = 0 \quad (3.31)$$

sürekli denkleminin çözümü ile elde edilir. $\mathbf{u}_{k0}$, titreşim genlikleri (3.31) denklemi çözümlerinin (3.30)'de kullanılmasıyla elde edilir. Yukarıdaki klasik ve kuantum mekaniksel yöntemlerin temel farklılığı; kuantum durumunda ω frekansının titreşim modlarının enerji seviyesi $[n + (1/2)]\hbar\omega$ şeklinde kuantizedirler, titreşimin (fononun) kuantumu için yaratma ve yok etme operatörleri $\mathbf{u}_{k0}$ titreşim genlikleri cinsinden ifade edilirler. (3.26) denklemindeki harmonik yaklaşımda fononlar sonsuz ömre sahiptirler, sonlu ömre neden olan anharmonik terimler ab initio yöntemlerle hesaplanabilirler.

Kristallerde Brillouin bölgesinde yüksek-simetri yönlerindeki fonon dağılım eğrileri inelastik nötron saçılması ve yüksek çözünürlüklü x-ışını saçılması yöntemleriyle ölçülebilir. Elmas ve zinc-blend yapılarda ilkel birim hücre başına iki atom olduğundan altı adet fonon dalı mevcuttur. Yüksek-simetri yönleri boyunca ([001] veya [111] yönleri) fononlar, yer değiştirmeleri q dalga vektörünün yönüne paralel veya dik olmak üzere enine (transverse) ya da boyuna (longitudinal) olarak sınıflandırılabilirler.

Katıda uzun dalga boylu enine akustik (Transverse Acoustic, TA) fononları kırılmış (shear) ses dalgalarına, boyuna akustik (Logitudunal Acoustic, LA) fononları ise sıkıştırılmış ses dalgalarına denk gelirler. Bu ses dalgalarının hızları kırpma (shear) ya da hacim (bulk) elastik modülü ile tanımlanırlar. Kristali kırpmak sıkıştırmaktan daha kolay olduğundan TA fononları LA fononlarına göre daha düşük hızlarda hareket ederler. TA fononlarının elmas ve zinc-blend yapıdaki iki önemli özelliği; dağılım eğrilerinin bölge kenarında görece daha düz olmaları ve bölge kenarlarında enerjilerinin LA fononlarına göre daha düşük olmasıdır. Bu özellikler kristaldeki bağların kovalentlik özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.3. Yüksek-simetri eksenleri boyunca Si için fonon dağılım grafiği. Çizgiler adyabatik bağ yükü yaklaşımı kullanılarak elde edilen teorik veriler, daireler deneysel veriler [65]

Şekil 3.3'te Si için verilen fonon dağılım eğrisi grafiğinde, enine optik (Transverse Optic, TO) ve boyuna optik (Longitudinal Optic, LO) fononları bölge merkezinde dejeneredirler. ZB yapılı yarıiletkenlerde LO fononları TO fononlarına göre bölge merkezinde daha yüksek enerjilidirler. Zinc-blend yapılarda bölge merkezine fononların dejenere olmasının nedeni, ZB yapının kübik simetrisinden kaynaklanmaktadır. Bölge merkezi yakınlarındaki dalga vektörlerinde ZB yapıların bağlanmalarının iyonik yapısından dolayı LO fonon frekansı TO frekansından daha yüksektir. Silisyumda birim hücrede özdeş iki atom mevcuttur dolayısıyla bağlanma tam olarak kovalenttir ve atomlar yük taşımazlar. Bunun sonucu olarak, LO fononlarıyla alakalı herhangi bir kuvvet uygulaması ve bölge merkezi optik fononlarında dejenerelik söz konusu değildir. TA fonon dağılımının bölge kenarındaki düzleşmesi uzun-erimli atomlar arası etkileşmeyle açıklanmıştır. Kristaldeki titreşim modları elektronik durumlarda olduğu gibi kristalin grup simetrisine göre simetrik hale getirilirler. Fonon modları birim hücredeki atomların yer değiştirmeleri ile tanımlanırlar. Bu yüzden fonon simetrisi birim hücredeki özdeş atomların pozisyonlarının permutasyonuna ve vektör gösteriminin çarpımına bağlı olmalıdır.

Yarıiletkenlerde fonon dispersiyonlarının hesaplanmasında birçok farklı yöntem kullanılmıştır [67-75].

Bu tezde çalışılan fonon dağılım eğrilerin hesaplanmasında da kullanılan yöntem ise “bağ yükü (bond charge)” modelidir. (3.24) denklemindeki Hamiltonyen ifadesinde E_e , toplam enerji ifadesinin iyon koordinatlarına göre türevi alınarak,” dondurulmuş fonon yaklaşımı (frozen phonon approximation), kuvvet sabitleri elde edilebilir [76]. Bu yaklaşımın oldukça yüksek hesaplama hassaslığına gereksinimi vardır ve işlemler için süper bilgisayar sistemlerinin kullanılması gerekir. Hesaplamanın en zor kısmı iyonlar ve elektronlar arasındaki diğer iyonlar tarafından görülen iyonun etkin yükünün azalmasına neden olan ve perdeleme etkisi olarak adlandırılan, Coulomb etkileşmesinin nasıl tanımlanması gerektiğidir. Perdeleme etkilerini tanımlamanın en basit yolu ϵ dielektrik sabitini hesaplayıp, iyonik potansiyeli ϵ 'a bölmektir. İyonların valans elektronları tarafından perdelenme yaklaşıklığını hesaplamanın birkaç yolu mevcuttur [77-79].

4. (GaAs)_n/(InAs)_n SÜPERÖRGÜNÜN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Maddelerin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde kullanılan hesaplama teknikleri, incelenmek istenilen madde özelliklerine bağlı olarak karmaşık işlem adımları ve uzun zamanlara gereksinim duymaktaydı. Bilgisayar sistemlerinin gelişmesi ile bu tip karmaşık ve uzun süre zarflarına yayılan hesaplamalar için daha doğru sonuçlara ve kabul edilebilir hesaplama sürelerine ulaşılmış oldu. Bu tez çalışmasında temeli çoğunlukla Bölüm 2’de detaylı biçimde açıklanan DFT ve DFPT hesaplamalarına dayanan ABINIT programı [1,2,81] kullanılmıştır. ABINIT programını geliştiren fizikçilerin çok farklı dallarda çalışıyor olması programın birçok özelliği olmasını sağlamıştır, atomik pozisyonların ve denge örgü parametrelerinin hesaplanması, titreşimsel özellikler (infrared ve raman analizleri), faz stabilitesi veya insitabilitesi tahminleri, elastik özellikler, dielektrik ve piezoelektrik özellikler, lineer olmayan optik özellikler, termodinamik davranışlar, elektronik manyetik özellikler ve uzay grubu analizleri ABINIT programı ile yapılabilen hesaplamalardandır [80].

ABINIT, periyodik sınır şartları altındaki bir kutu içindeki periyodik sistemde, elektronik dalga fonksiyonlarının düzlem-dalga genişlemesi prensibine dayalıdır. Bu gösterim kristal yapılar için uygundur, buradaki kutu ise ilkel birim hücre olarak adlandırılır. İlkel olmayan örgüler yani süperörgüler üzerinde çalışmak öteleme simetrisinin azaldığı sistemler üzerinde çalışma imkânı sağlar. Böylece, iz (trace) elementleri, kristal özürleri, ara yüzlerin yanı sıra vakumda yerleşmiş diğer sistemlerin, yüzeylerin veya birbirinden yeteri kadar uzak komşu süperörgüler için sistemin görünümü tarif edilebilir.

Pseudopotansiyeller, çekirdek elektronlarının etkisini ortadan kaldırmaya ve değerlik elektronlarının biçimi ve tepki özelliklerine odaklanmaya yardımcı olur. Verilen bir geometri için, ABINIT programı atomlar üzerindeki kuvvetleri ve örgü üzerindeki basıncı analitik olarak hesaplar. Bu bilgiler, atomik pozisyonların ve birim hücre parametrelerinin optimizasyonu için başlangıç teşkil eder. İlgili kuvvetler ve gerilimler için yeni deneme geometrileri oluşturulur. Bu temel adımın tekrarlanması ile geometriyi optimize etmek için gerekli farklı algoritmalar elde edilir [82].

Kristal yapının oluşturulmasında simetriler büyük önem taşır. ABINIT'te 230 (Fedov) uzay grubu ve 1191 (Shubnikov) manyetik grup düzenlenmiştir. Bu bilgi tabanı sayesinde; ilkel hücrenin indirgenemez kısımlarından ilkel hücre atomik koordinatlarının yeniden belirlenmesi, tüm atomik koordinatların verilmesi durumunda uzay grubunun belirlenmesi, simetri operasyonlarının otomatik tanımlanması gibi işlemler gerçekleştirilebilmektedir. Bu bilgi tabanı uluslararası kristalografi tablolarında belirlenen verileri kullanmaktadır.

Belirtildiği üzere, bant yapılarının elde edilmesinde DFT'nin kullanımı şüphelidir, bu yüzden nitelik analizleriyle sınırlandırılmıştır. Bu metal-yalıtkan araştırmaları veya yasak enerji aralığı tahmini (DFT yasak enerji aralığı problemi) için kritik bir durum teşkil eder. GW metodu, deneysel datalara göre 0.2 eV gibi küçük bir hata ile bant yapısı ve yasak enerji aralığı tahminlerinin yapılmasını sağlar. DFT hesaplamaları yapıldıktan sonra, burada DFT dalga fonksiyonlarına gereksinim vardır, GW hesaplamaları kesin (optimize edilmiş veya deneysel verilere dayalı) bir yapı için yapılmalıdır. Elektronik durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları yapmakta ABINIT programı ile mümkündür.

Minerallerin kararlı durumları fonon bant yapısı hesaplamaları ile gösterilebilir. Eğer kristalin tüm titreşim modları dinamik matrisinin pozitif öz değerı ile bağlantılı ise, tüm yer değiştirmeler veya birim hücre yükü enerjinin yükselmesine sebep olur. Bu yüzden, yapısındaki çok küçük muhtemel yer değiştirmelere göre kararlıdır. Tam fonon bant yapısı faz stabilitesinin tam karakterizasyonunu sağlar. Bu konu hakkında ABINIT programı kullanılarak birçok madde için yapılmış çalışmaları literatürde mevcuttur [83, 84].

4.1. Hesaplama Detayları

Bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalar yukarıda bahsi geçen ABINIT programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Valans elektronları, çekirdek ve çekirdek elektronları arasındaki etkileşmeler PAW pseudopotansiyelleri ile tanımlanmıştır. Ga, As ve In pseudopotansiyelleri daha önce denenmiş ve doğruluğu kabul edilen literatürden [85] temin edilmiştir

Yapısal ve elektronik özellikler DFT yaklaşımı çerçevesinde hesaplanmıştır. PAW pseudopotansiyeller için kesme enerjisi değerleri 30 Ha olarak bulunmuştur. Gerekli kesme enerjisi hesaplamalarından sonra yapıların optimizasyon işlemleri yapılmış örgü sabitleri, indirgenmiş koordinatlardaki atom pozisyonları ve ilkel örgü vektörleri elde edilmiştir. Optimizasyon işleminde kullanılan indirgenmiş ilkel vektörler yüzey merkezli kübik yapıya sahip GaAs ve InAs için $(0,1,1)a/2$, $(-1,0,1)a/2$, $(1,1,0)a/2$ ve indirgenmiş koordinatlardaki atom pozisyonları Ga(In) $(0,0,0)$, As $(0.25,0.25,0.25)$ olarak elde edilmiştir. İlkel tetragonal yapıya sahip $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) süperörgü yapıları için ilkel vektörler $(0.5,0.5,0)a$, $(-0.5,0.5,0)a$ ve $(0,0,1)a$ olarak elde edilmiş ve süperörgü yapılarının indirgenmiş koordinatlardaki atom pozisyonları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Süperörgü yapılarının indirgenmiş koordinatlardaki atom pozisyonları

İndirgenmiş Koordinatlar							
x	y	Atom	z(n=1)	Atom	z(n=2)	Atom	z(n=3)
0.0	0.0	Ga	0.000000	Ga	0.009550	Ga	0.012800
0.5	0.0	As	0.222898	As	0.125000	As	0.089790
0.5	0.5	In	0.500000	Ga	0.240450	Ga	0.166670
0.0	0.5	As	0.771020	As	0.354760	As	0.243540
0.0	0.0			In	0.490450	Ga	0.320540
0.5	0.0			As	0.625000	As	0.396800
0.5	0.5			In	0.759550	In	0.487240
0.0	0.5			As	0.895240	As	0.576890
0.0	0.0					In	0.666670
0.5	0.0					As	0.756440
0.5	0.5					In	0.846090
0.0	0.5					As	0.936530

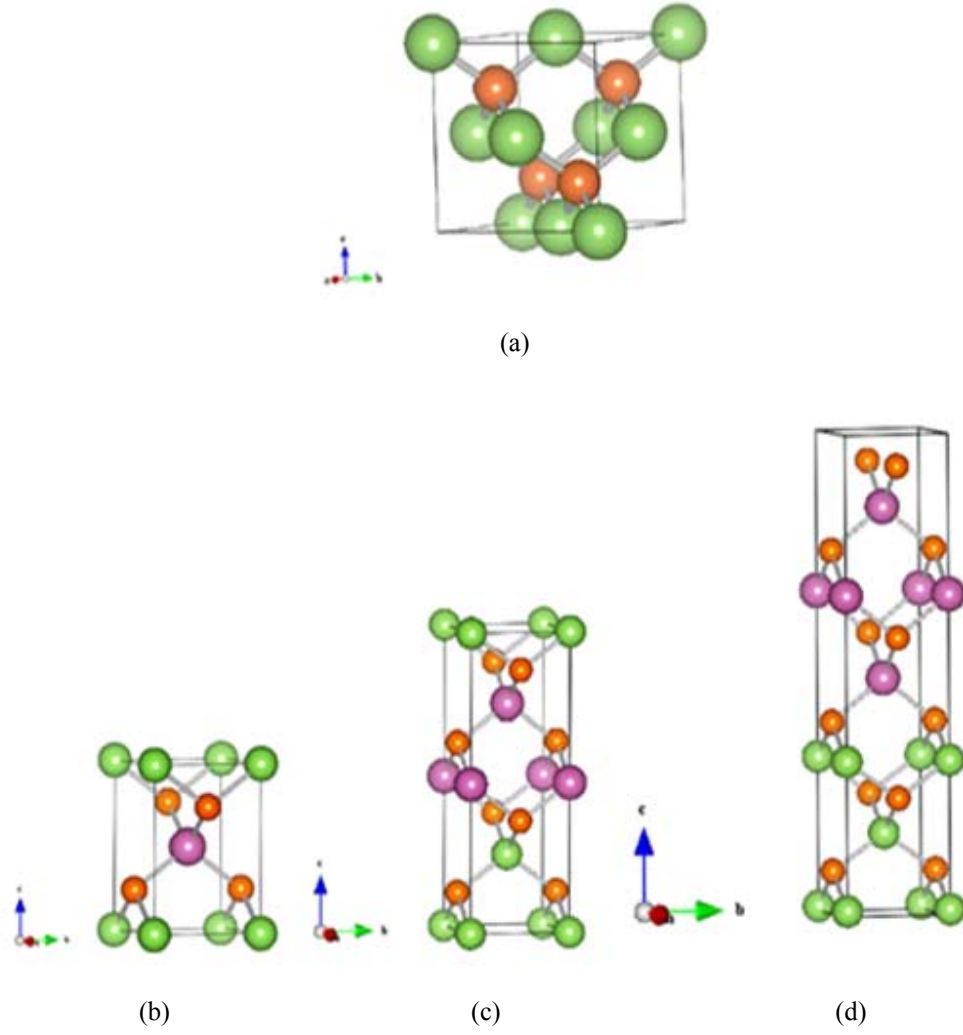
GaAs ve InAs yapısı için deneysel ve teorik örgü sabitleri, bağ uzunlukları ve optimizasyon işlemi sonunda elde edilen değerler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. GaAs ve InAs yapılarının örgü sabitleri ve bağ uzunlukları

	Örgü Sabitleri (Angstrom)		Bağ Uzunluğu (Angstrom)	
	GaAs	InAs	GaAs	InAs
Deneyssel[6]	5.653	6.058	2.448	2.623
Deneyssel[86]	5.650	6.321	2.446	2.737
Deneyssel[87]	5.649	6.052	2.446	2.621
Teorik [7,8]	5.653	6.058	2.447	2.623
Teorik [6]	5.572	5.905	2.413	2.557
Teorik [87]	5.623	5.951	2.435	2.577
Bu çalışma PAW	5.630	6.071	2.439	2.630

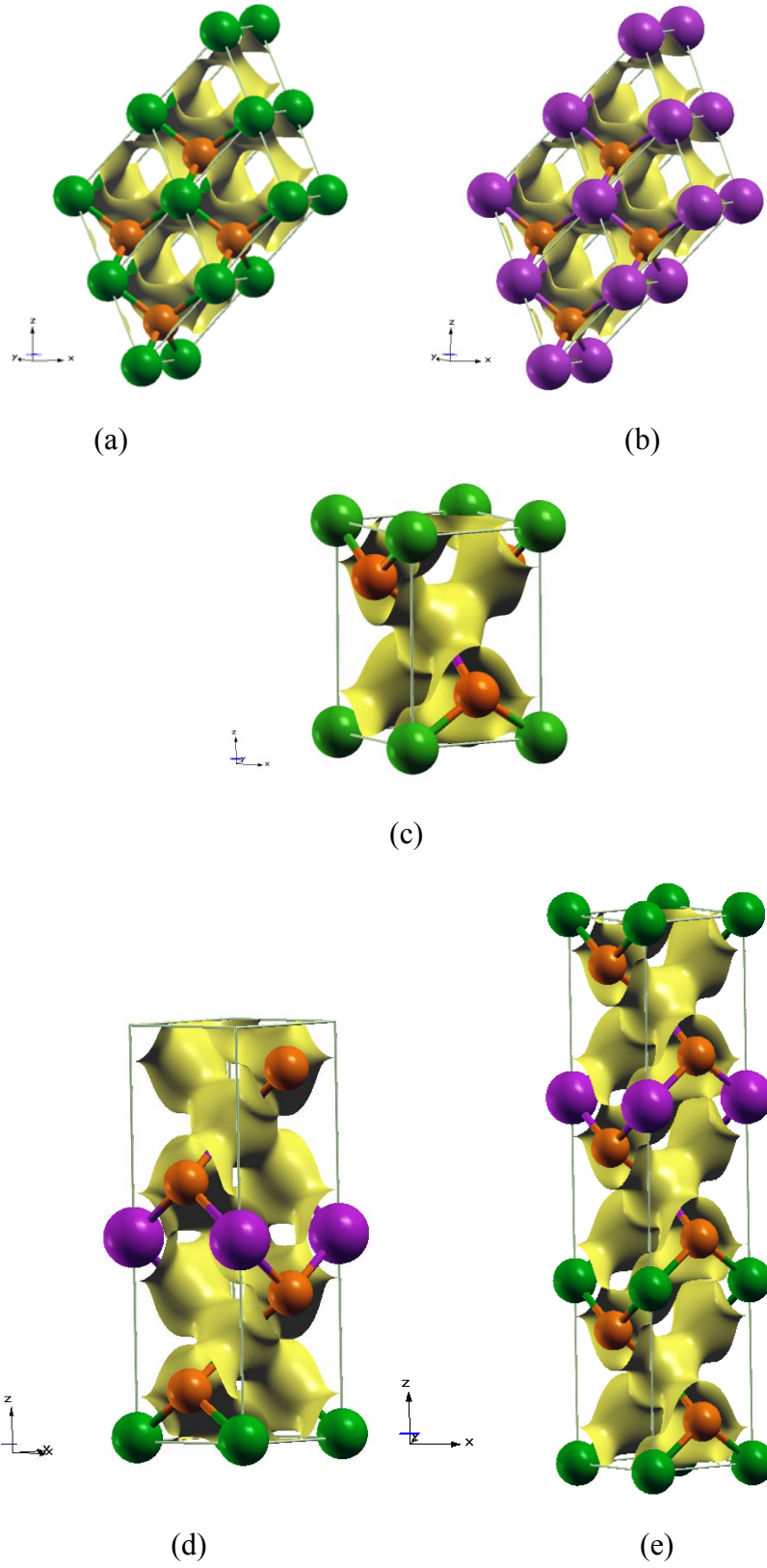
Çizelge 4.2’ de sunulan referans değerleri $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ süperörgüler için yapılmış hesaplamalardan elde edilmiştir. Bu değerleri, Taguchi ve Ohno [6] (111) yönünde büyütülmüş $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ süperörgü yapısını LDA yaklaşımı çerçevesinde öz-uyumlu norm korunumlu pseudopotansiyel yöntemi, Tit ve Pressi [87] DFT yaklaşımında ilk-prensip öz-uyumlu hesaplamaları, Padjen [86] bölgesel olmayan perdelenmiş değiş-tokuş terimini $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ süperörgüsü için, Weijun [8] relativistik düzeltmelerinde hesaba katıldığı pseudopotansiyel yöntemini $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ süperörgüsünün (001) büyütme yönü için ve Li ve Zhang [7] LMTO-ASAYöntemini (001) büyütme yönünde $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1-5$) süperörgüleri için kullanarak elde etmişlerdir.

Optimizasyon işleminin sonucunda ABINIT programı tarafından üretilen elektron yoğunluğu verileri kullanılarak, GaAs ve InAs yapıları Şekil 4.1.a’da gösterilen F-43m(#216) uzay grubu simetrisine sahip yüzey merkezli kübik örgü, $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) süperörgüleri Şekil 4.1.(b-d) gösterilen P-42m (#115) uzay grubu simetrisine sahip ilkel tetragonal örgü yapısındadırlar. Şekil 4.2(a-d) ’de Xcrysden programı ile çizdirilen GaAs, InAs ve $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) yapıları için optimizasyon işlemi sonucu elde edilen üç boyutlu elektron yoğunlukları gösterilmektedir.

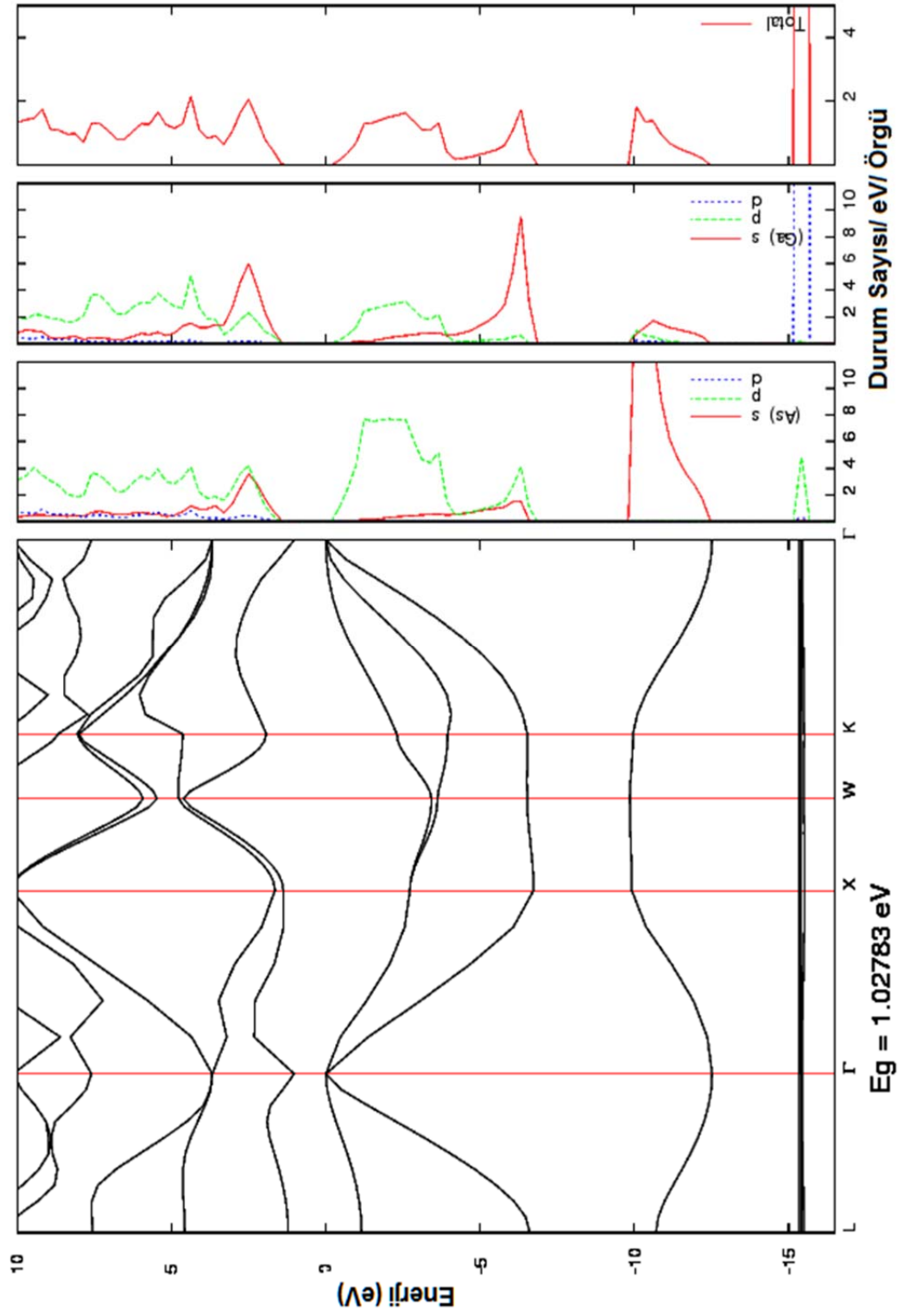


Şekil 4.1. a) GaAs(InAs), b) $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$, c) $(\text{GaAs})_2/(\text{InAs})_2$, d) $(\text{GaAs})_3/(\text{InAs})_3$ yapıları. Yeşil atomlar As, mor atomlar In ve turuncu atomlar As

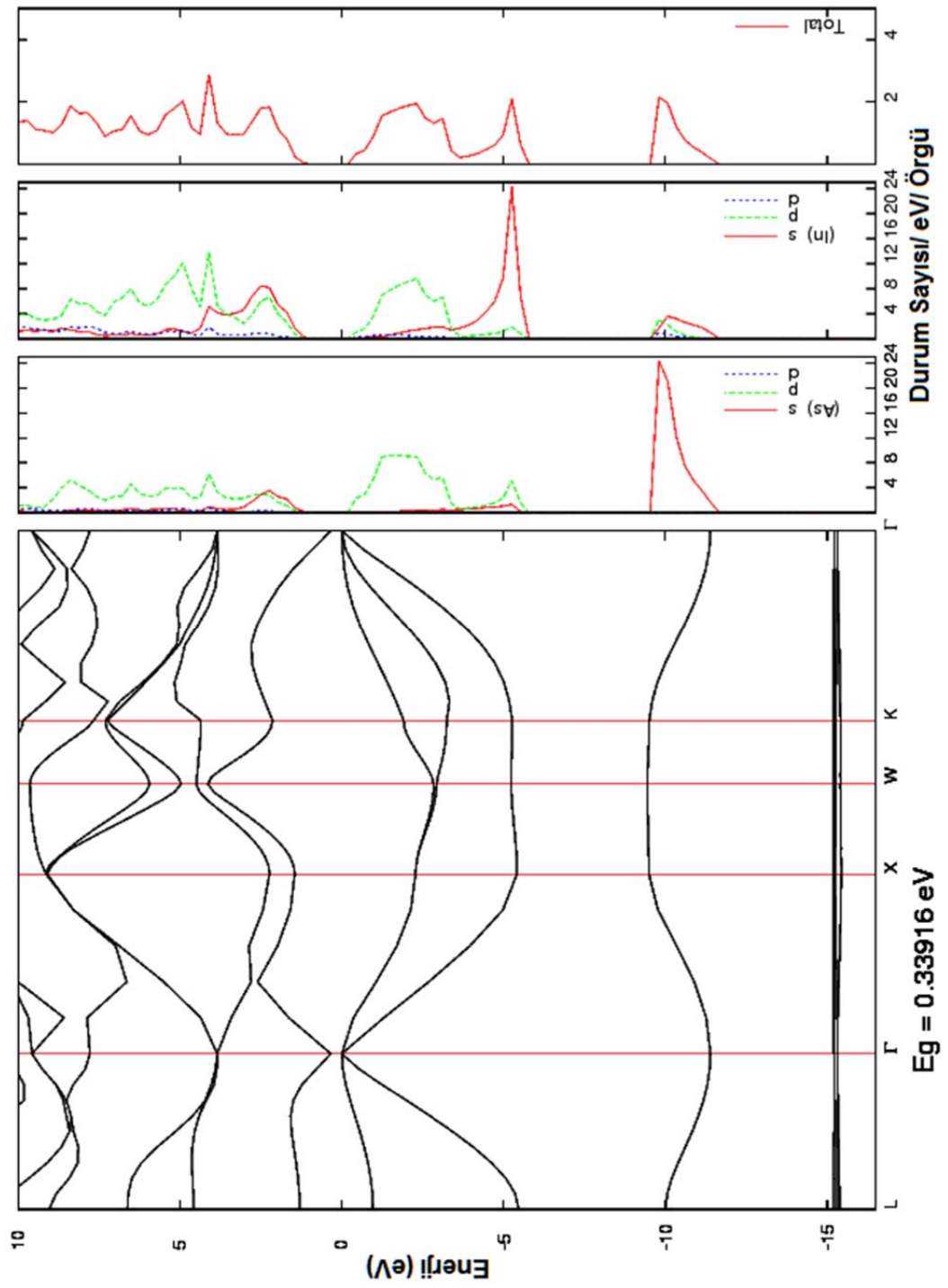
Optimizasyon işlemi sonucundan elde edilen veriler bant yapı hesaplamaları, durum yoğunluğu hesaplamaları ve fonon dağılım özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Tüm bu işlemler ilk olarak yüzey merkezli kübik örgü yapısındaki GaAs ve InAs yapıları için hesaplanarak sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılmış, değerlerin uyumlu oldukları görüldükten sonra $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) süperörgü yapıları için benzer işlemler sırası ile uygulanarak sonuçlar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.2. a) GaAs(InAs), b) $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$, c) $(\text{GaAs})_2/(\text{InAs})_2$, d) $(\text{GaAs})_3/(\text{InAs})_3$ yapılarının üç boyutta GaAs ve InAs bağları



Şekil 4.3. GaAs yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve GaAs toplam DOS grafikleri



Şekil 4.4. InAs yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve InAs toplam DOS grafikleri

GaAs 'ta bant yapısı grafiğine bakıldığında sıfır seviyesi altında Γ - K doğrultusunda dört adet bant mevcuttur ve bu bantlar tamamen doludur. Valans bandı genişliğinin valans durumunu içeren enerji aralığının belirlenmesinde öneme sahip olduğu bilinmektedir [94]. Literatürdeki deneysel sonuçlarda bu genişlik 12.5 eV olarak belirtilmiştir, bizim hesaplamalarımız sonucunda da PAW PSP'ler için 12.44 eV olarak elde edilmiştir. Valans bandı genişliğini etkileyen iki önemli faktör mevcuttur bunlardan ilki; valans bandındaki s - p atomik durumları arasındaki enerji farkı ikincisi ise; katıdaki hibrit yörüngeleri arasındaki etkileşmedir. GaAs yapısının kısmi DOS grafiklerine bakılacak olursa L noktasında, -15 eV civarında gözlenen bandın Ga atomunun d yörünge ve As atomunun s yörünge elektronları tarafından oluşturulduğu, -10 eV civarında başlayan valans bandının " s -benzeri" olduğu görülür bunun nedeni en yakın komşu atomlar arasındaki sp^3 hibritleşmesidir. Bu yüzden daha üst enerji seviyesindeki üç bant p yörüngesi elektronları tarafından oluşturulur. GaAs yapısında Ga atomunda üç, As atomunda beş valans elektronu mevcuttur bu yüzden valans bandı maksimumuna en yakın bantlar " p -benzeri" karakter taşıyan katıdaki en çok elektronegatif atomdan kaynaklanan bantlardır, GaAs yapısında bu As atomudur. İletim bandı minimumundaki bantlar " p -antibonding" karakterdedirler ve daha az elektro negatif atomdan (Ga atomundan) kaynaklanırlar. Bağlanma karakterleri ilgili bantlara en yakın enerji seviyesindeki hibrit durumlardan oluşmaktadır [94]. Γ - K doğrultusuna bakılacak olursa Gamma noktasında valans bandı üç-kat dejeneredir bunun nedeni Γ noktasında s ve p bantlarının az da olsa ayrışmasıdır.

InAs yapısında PAW PSP'ler kullanılarak elde edilen bant yapı ve DOS grafikleri birbiriyle uyum içindedir ve bant oluşumu GaAs yapısına benzer biçimde açıklanabilir. Deneysel valans bandı genişliği [94], -12.69 eV civarında verilirken PAW PSP kullanılan hesaplamalarda -11.42 eV olarak hesaplanmıştır.

GaAs yapısının DOS grafikleri incelendiğinde, üç ana bölgeden oluştukları göze çarpmaktadır. İlk kısım en sıkı bağlı enerji bandını gösterir. Bu bantla uyumlu elektron durumları anyon üzerinde güçlü biçimde lokalize olmuşlardır ve As atomunun $4s$ seviyesi elektronlarından kaynaklanmaktadır. Valans bandındaki ikinci gruplanma, bu bant X - K simetri ekseninde hiçbir enerji

değişimi göstermediğinden [94] Brillouin bölgesinin tüm kare düzlemlerinde oldukça düzdür. Bu enerji bandı konfigürasyonu antisimetrik aralık üzerinde keskin bir başlangıca sahip olmasını sağlar. İkinci valans bandı ile alakalı durumların karakterlerinin değişmesinin nedeni bant kenarında “*s*-benzeri” katyon durumlarının, valans bandı maksimumunda ise “*p*-benzeri” anyon durumlarının baskın gelmesidir. – 4 eV civarındaki pik son iki valans bandını kapsar ve bu pikin sebebi bu durumların baskın olarak *p* benzeri durumlardan oluşması ve anyon durumları ile alakalı olmasıdır. Yukarıda bahsedilen *s* ve *p* düzlemleri kısmi DOS grafiklerinden ayrıntılı olarak görülebilmektedir. GaAs yapısı için söylenen durumlar InAs yapısı için de geçerlidir.

GaAs ve InAs yapılarının Brillouin bölgesi yüksek simetri noktalarındaki bant enerji değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. Bu yapılarının yasak enerji aralığı değeri GaAs’te 1.02783 eV, InAs ‘te 0.33916 eV olarak bulunmuştur.

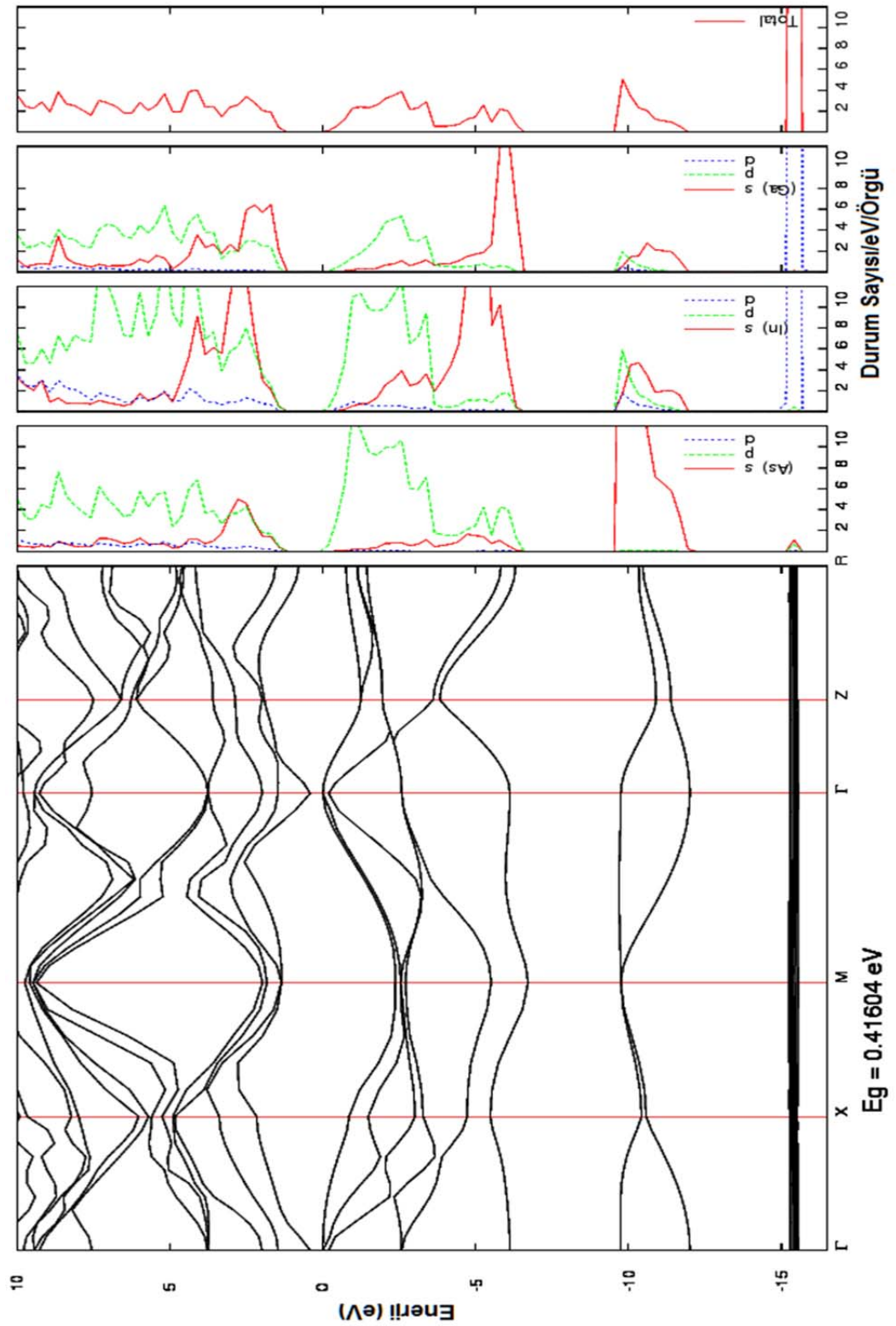
Çizelge 4.3. GaAs ve InAs yapısının Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları eV cinsinden enerji değerleri. Deneysel veriler [94].

	GaAs Deneysel	GaAs PAW	InAs Deneysel	InAs PAW
Γ_6^v	-12.55	-12.53	-12.69	-11.41
Γ_7^v	-0.35	0.0	-0.43	0.0
Γ_8^v	0.0	0.0	0.0	0.0
Γ_6^c	1.51	1.03	0.37	0.30
Γ_7^c	4.55	3.68	4.39	3.83
Γ_8^c	4.71	3.68	4.63	3.83
L_6^v	-10.60	-10.72	-10.92	-9.99
L_6^v	-6.83	-6.60	-6.23	-5.43
L_6^v	-1.42	-1.12	-1.26	-0.97
$L_{4,5}^v$	-1.20	-1.12	-1.0	-0.97
L_6^c	1.82	1.23	1.53	1.33
$L_{4,5}^c$	5.52	4.56	5.55	4.61
X_6^v	-9.83	-9.89	-10.22	-9.50
X_6^v	-6.88	-6.75	-6.64	-5.42
X_6^v	-2.99	-2.73	-2.47	-2.29
X_7^v	-2.89	-2.73	-2.37	-2.29
X_6^c	2.03	1.38	2.28	1.42
X_7^c	2.38	1.67	2.66	2.21

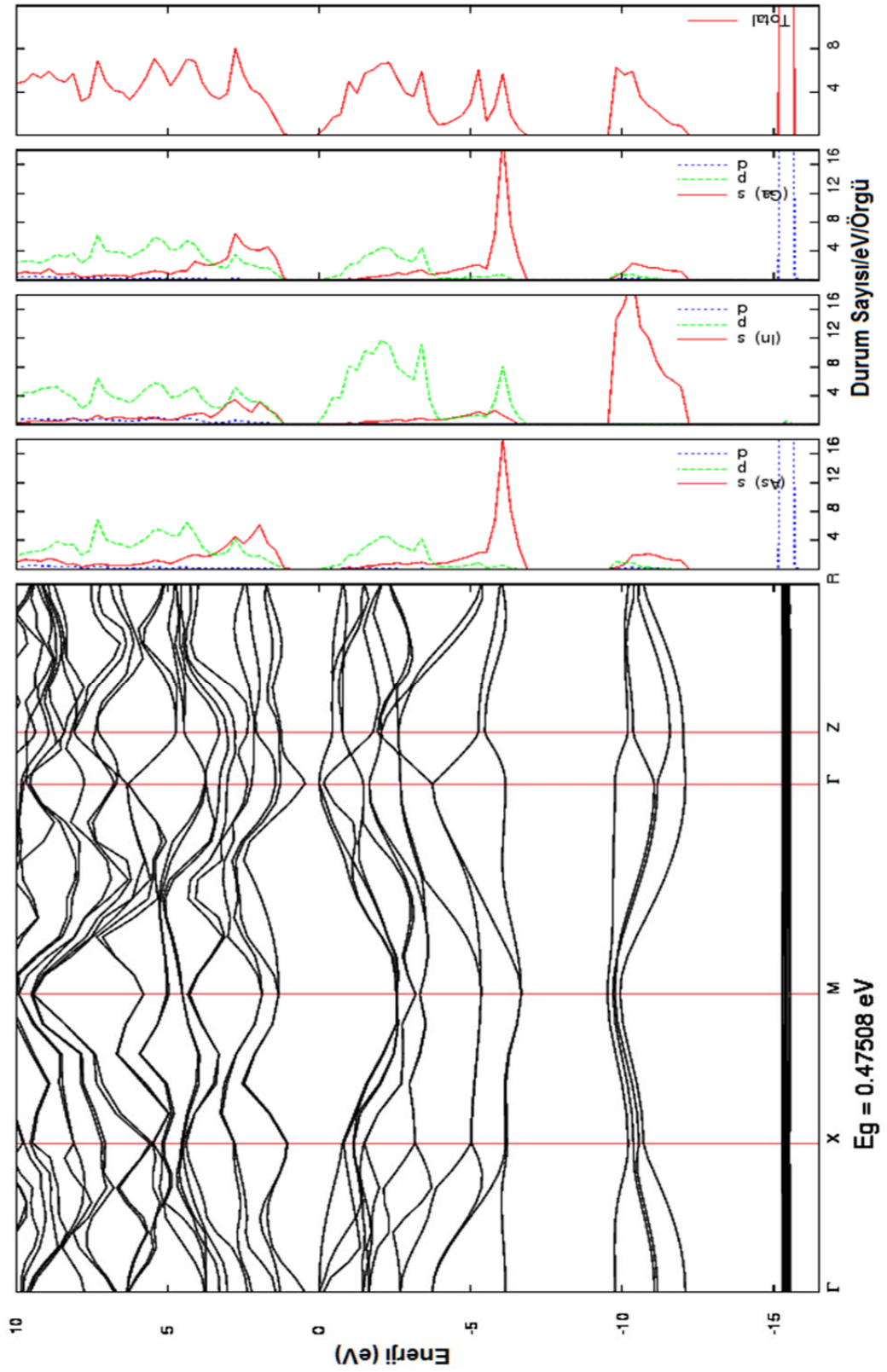
Optimizasyon işlemleri sonucunda $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2,3$) süperörgü yapıları için elde edilen örgü sabitleri, bağ uzunlukları c/a oranları değerleri Çizelge 4.4 verilmiştir.

Çizelge 4.4. Süperörgü yapılarının örgü sabitleri, c/a oranları ve bağ uzunlukları(Angstrom)

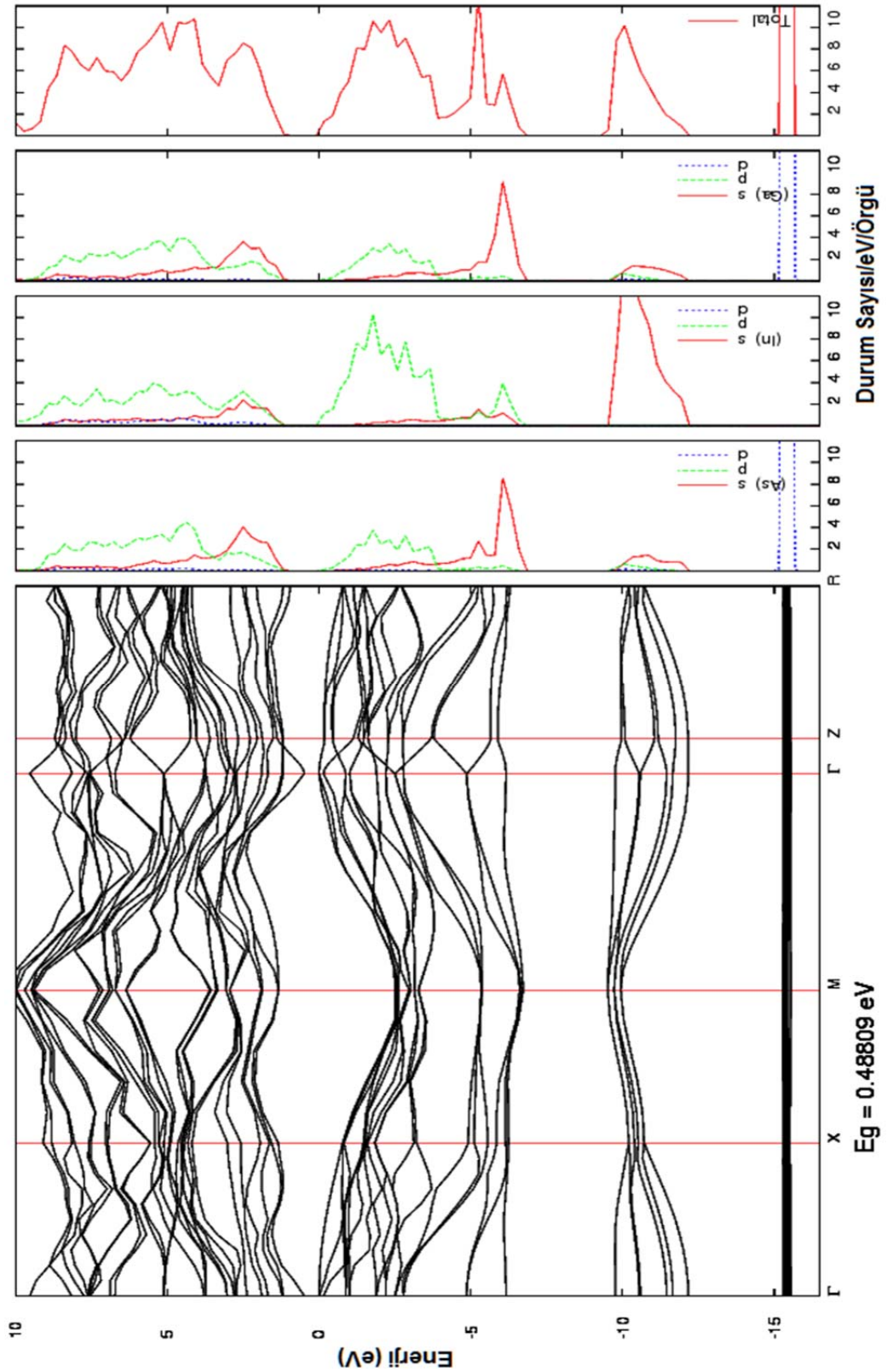
	Süperörgü Yapıları					
	n=1		n=2		n=3	
	a	c	a	c	a	c
Örgü Sabitleri	5.869[86] 5.653[7] 5.836	5.857[86] 6.076[7] 5.885	5.833	11.782	5.834	17.666
c/a Oranı	0.998[86] 1.075[7] 1.008		2.020		3.028	
GaAs Bağ Uzunluğu	2.483[86] 2.449[7] 2.465		2.464		2.465	
InAs Bağ Uzunluğu	2.612[86] 2.589[7] 2.609		2.610		2.610	



Şekil 4.5. $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve toplam DOS grafikleri



Şekil 4.6. $(\text{GaAs})_2/(\text{InAs})_2$ yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve toplam DOS grafikleri



Şekil 4.7. $(\text{GaAs})_3/(\text{InAs})_3$ yapısının PAW PSP'ler kullanılarak elde edilmiş; bant yapısı, Ga atomu için kısmi DOS, In atomu için kısmi DOS, As atomu için kısmi DOS ve toplam DOS grafikleri

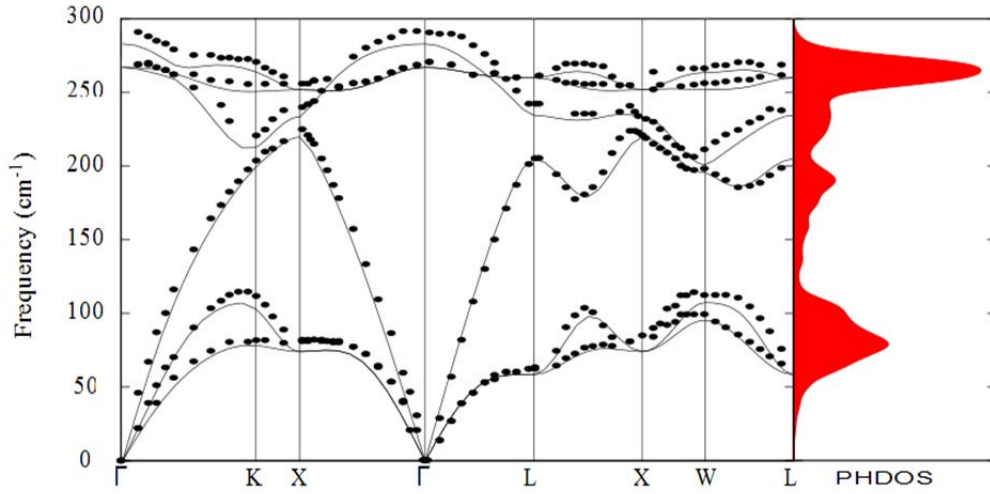
(GaAs)₁/(InAs)₁ yapısında, -15 eV civarında oluşan bantlar Ga ve In atomlarının *d*, As atomunun *s* yörünge elektronlarından kaynaklanmaktadır. Valans bandının üst enerji seviyesindeki diğer altı bant ise GaAs ve InAs arasındaki *sp*³ hibritleşmesinden kaynaklanan As ve In atomlarının *p* yörünge elektronlarının oluşturduğu bantlardır. DOS grafiklerine bakıldığında GaAs için verilen tanıma benzer şekilde bağların elektronegatifliklerinin As, In ve Ga olarak büyükten küçüğe sıralanabileceğini görmekteyiz. (GaAs)₂/(InAs)₂ yapısında, -15 eV civarındaki bantların Ga ve As atomunun *d* yörünge elektronlarından oluştuğu görülmektedir. (GaAs)₃/(InAs)₃ yapısında, -15 eV civarındaki bant Ga ve As atomların *d* yörüngesi elektronları tarafından oluşturulmaktadır. (GaAs)₂/(InAs)₂ ve (GaAs)₃/(InAs)₃ yapılarında valans bandı maksimumunda In atomunun *p* yörünge elektronlarının daha baskın oldukları görülmektedir. GaAs ve InAs yapılarından farklı olarak süperörgü yapılarda valans bandı kısmında bant sayısının n ile orantılı olarak artış göstermesinin nedeni birim hücredeki elektron sayısının artışının katlanmaya neden olmasıdır. Hesaplamalar sonucu elde edilen PDOS ve toplam DOS grafiklerinin bant yapısı grafikleriyle uyumlu oldukları görülmektedir.

(GaAs)_n/(InAs)_n (n=1,2,3) süper örgü yapılarının Çizelge 4.5’da verilen yasak enerji aralığı değerlerine bakılacak olursa bu değerlerin referans değerleriyle davranış bakımından uyumlu oldukları görülmektedir.

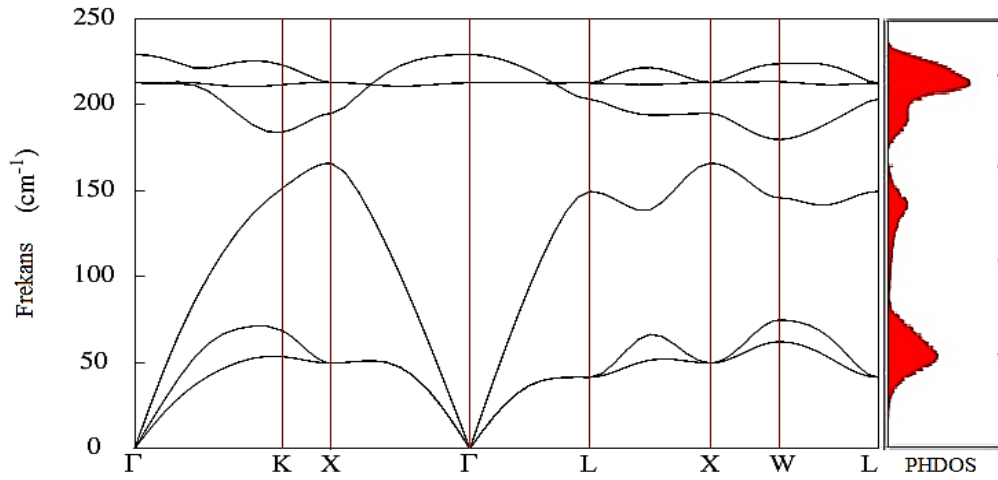
Çizelge 4.5. GaAs, InAs ve (GaAs)_n/(InAs)_n yapılarının hesaplanan yasak enerji aralığı ve literatür değerleri eV cinsinden ifadeleri

	GaAs	InAs	(GaAs) ₁ /(InAs) ₁	(GaAs) ₂ /(InAs) ₂	(GaAs) ₃ /(InAs) ₃
DeneySEL[8]	1.428	0.356	---	---	---
DeneySEL[95]	1.520	0.420	---	---	---
Teorik [6]	0.869	0.437	0.835	0.841	0.825
Teorik [7]	1.520	----	1.010	0.988	0.924
Teorik [8]	0.815	0.008	0.91	---	---
Teorik [86]	1.150	0.290	0.660	---	---
Teorik [95]	1.070	0.580	---	---	---
PAW	0.969	0.395	0.416	0.475	0.488

Fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunluğu grafikleri FHI pseudopotansiyeller kullanılarak elde edilmiştir. GaAs ve InAs için fonon dağılım eğrileri Brillouin bölgesindeki $\Gamma - K - X - \Gamma - L - X - W - L$ yüksek simetri noktalarında çizdirilmiştir. Deneysel verilerle bu çalışmada hesaplanan dağılım eğrilerinin karşılaştırılması için Şekil 4.8 'de her iki veri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. GaAs için elde edilen fonon dağılım eğrisi grafiğinin ilgili şekilde nokta değerler olarak gösterilen deneysel değerlerle, deneysel ölçümlerin tam orantılı olmayan bir yapıdan alındığı göz önünde bulundurulursa, oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Yapılar için ulaşılabilen referanslardaki LO/TO frekans değerleri ile hesaplama sonuçları karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu oldukları kanaatine varılmıştır. GaAs ve InAs yapıları için Γ noktası LO/TO frekans değerleri Çizelge 4.6'da referans değerleri ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.8. GaAs için hesaplanmış(çizgi) ve deneysel [88] (nokta)fonon dağılım ve PHDOS grafiği



Şekil 4.9. InAs için fonon dağılım ve PHDOS grafiği

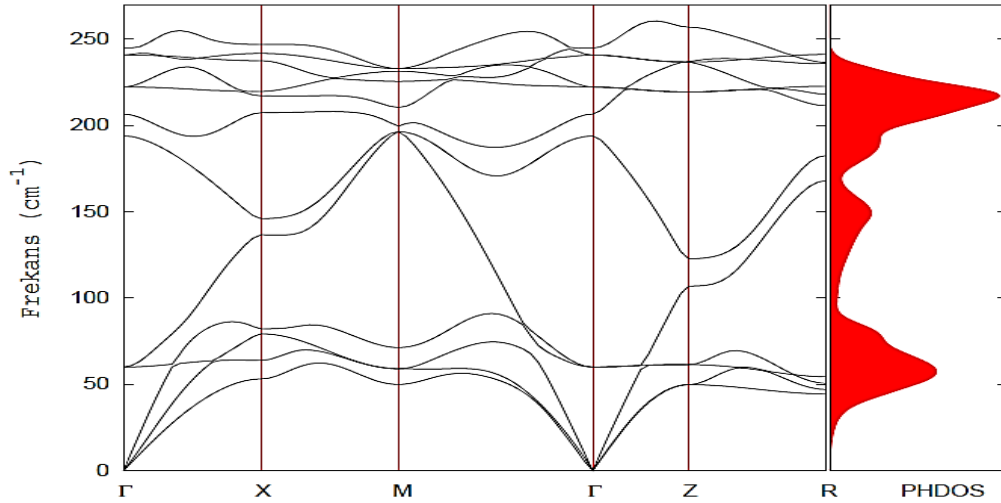
Çizelge 4.6. GaAs ve InAs yapısı fonon frekansları

	GaAs (LO/TO)	InAs (LO/TO)
Bu çalışma	282/266	229/212
Teorik [88]	291/271	
Deneysel [89]	292/268	241.4/219.6
Deneysel [90]	292.1/268.7	240/218
Teorik [91]	297/273	243/218
Deneysel [92]	293/271	

GaAs ve InAs yapıları için elde edilen Gamma noktası LO/TO frekans değerlerine bakıldığında elde edilen değerlerin ZB yapılarda gözlenen LO frekanslarının TO frekanslarından daha yüksek olma özelliğini sağladığı görülmektedir. Bunun nedeni; örneğin, GaAs yapısında As atomları bağlanmaya Ga atomlarına nazaran daha fazla sayıda elektronla katılmasıdır. Sonuç olarak; kovalent bağlanma yapan elektronlar As atomlarının yanında Ga atomlarına nazaran daha fazla zaman geçirirler, böylece As atomları negatif yükle yüklenirken Ga atomları pozitif yüklüdürler. Bir katıda TA fononları makaslama (shear) ses dalgalarını, LA fononları sıkıştırma (compressional) ses dalgalarına tekabül etmektedir. Bu ses dalgalarının hızları makaslama veya sıkıştırma elastik modülüne göre tanımlanır. Kristali makaslamak sıkıştırmaktan daha kolay olduğundan, GaAs ve InAs yapılarının fonon dağılım eğrileri grafiklerinde Γ -X doğrultusuna bakıldığında TA fononlarının LA fononlarına göre düşük hızda yol

aldıkları görülmektedir. ZB yapılarda görülen TA fononlarının bölge kenarları yakınlarında neredeyse düz olması ve bölge kenarı yakınlarında enerjilerinin LA fonon enerjilerinden küçük olmaları özellikleri bu çalışma sonucunda elde edilen verilerle uyum göstermektedir.

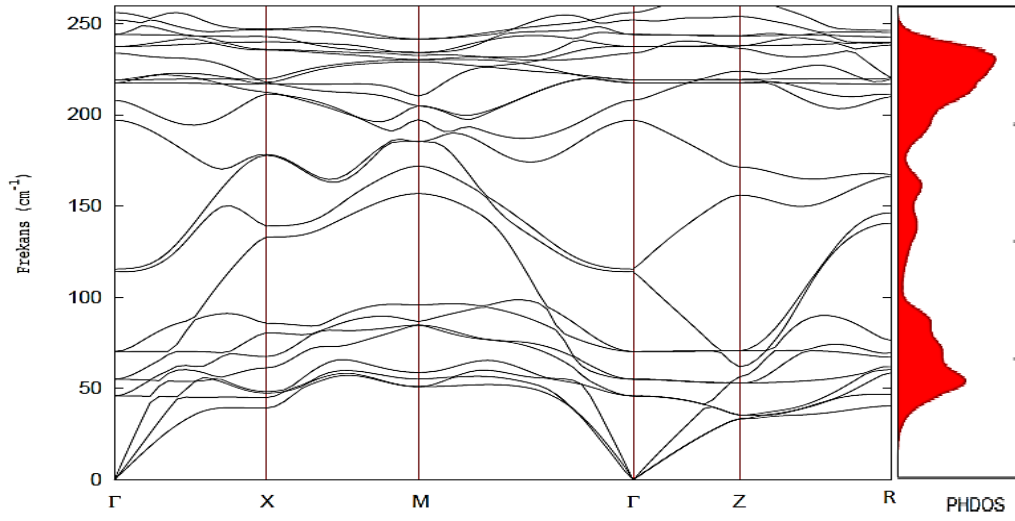
$(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n = 1, 2$) süper örgüleri için fonon dağılım eğrileri Brillouin bölgesindeki $\Gamma - X - M - \Gamma - Z - R$ yüksek simetri noktalarında çizdirilmiştir. Yüksek simetri noktaları boyunca elde edilen fonon dağılım eğrileri elde edilen atomlar arası kuvvet sabitleri kullanılarak çizdirilmiştir. Brillouin bölge merkezindeki LO/TO fonon frekansları karşılaştırma için ilgili referanslarla birlikte sırası ile Çizelge 4.7 ve 4.8 'te verilmişlerdir.



Şekil 4.10. $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ için fonon dağılım ve PHDOS grafiği

Çizelge 4.7. $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ yapısı fonon frekansları

	A_1	$B_2(\text{TO/LO})$	$E(\text{TO/LO})$
Bu çalışma	207	194/196 245/260	60/60 222/225 242/259
Deneysel [93]	211	180-260	217-257



Şekil 4.11. $(\text{GaAs})_2/(\text{InAs})_2$ için fonon dağılım ve PHDOS grafiği

Çizelge 4.8. $(\text{GaAs})_2/(\text{InAs})_2$ yapısı fonon frekansları

A_1	$B_2(\text{TO/LO})$	$E(\text{TO/LO})$
253	258/268	244/260
198	235/245	238/238
114	210/210	219/222
	116/116	217/217
		71/71
		56/56
		47/47

$(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1,2$) süper örgü yapılarının fonon dağılım eğrileri GaAs ve InAs yapısına benzer şekilde çizdirilmiş ve Γ noktası fonon frekansları ilgili tablolarda verilmiştir. Bu tablolardaki E, A_1 ve B_2 ifadeleri, D_{2d} simetrisine sahip yapılar için grup teori kitaplarından kolayca elde edilebilecek olan karakter tablolarına bakılarak yazılmıştır.

Çizelge 4.9. D_{2d} simetri grubu karakter tablosu.

D_{2d}	E	$2S_4$	$C_2(z)$	$2C'_2$	$2\sigma_d$
A_1	+1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	+1	+1
B_2	+1	-1	+1	-1	+1
E	+2	0	-2	0	0

Çizelge 4.9’ da E, S_4 , C_2 , C'_2 , σ_d ifadeleri simetri elemanlarını, E, A_1 , A_2 , B_1 , B_2 indirgenemez temsilleri ifade eder. Fonon hesaplaması sonucunda oluşan sonuç dosyasındaki verilere bakarak hangi indirgenemez temsillerin yapımız için var olduğu saptanmış ve bunların LO ve TO frekansları bir önceki bölümde ilgili tablolarda erişilebilen referans verileriyle birlikte verilmiş ve uyumlu oldukları görülmüştür.

$(GaAs)_n/(InAs)_n$ ($n=1,2$) süper örgü yapılarında kristalin periyodunun uzaması bölge katlanmasına (zone folding) ve $(GaAs)_1/(InAs)_1$ yapısına göre $(GaAs)_2/(InAs)_2$ yapısında daha yumuşak fonon dallarına sebep olmaktadır. $(GaAs)_1/(InAs)_1$ yapısında dallar arası daha ayırırken $(GaAs)_2/(InAs)_2$ yapısında bu ayrımın azaldığı gözlemlenmektedir. Ayrıca bu çalışmadaki tüm yapılar için fonon durum yoğunluğu grafikleri (PHDOS) de fonon dağılım eğrilerine ek olarak sunulmuştur.

5. SONUÇLAR

Yapılar için optimize işlemleri yapıldıktan sonra elde edilen örgü sabitleri ve bağ uzunlukları değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüş ve ABINIT programının hesaplamalar sonunda çıktı dosyası olarak verdiği elektron yoğunluğu verileri kullanılarak yapılar görsel olarak çizdirilmiş, istenilen yapının sağlandığı kanaatine varıldıktan sonra bant yapısı, DOS, PDOS, fonon dağılım eğrileri ve PHDOS hesaplamaları optimizasyon sonucunda elde edilen örgü sabitleri, indirgenmiş koordinat değerleri ve kesme enerjisi değerleri kullanılarak her bir yapı için PAW PSP'ler kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafikler bir önceki bölümde sunulmuştur.

Taguchi ve Weijun [6,8,98] $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ süperörgü yapılarının tümünün D_{2d} simetrisinde olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada da optimizasyon işlemleri sonucunda süperörgü yapılarının uzay geometrisinin $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1-3$) yapılarının D_{2d} simetri grubunu sağladığı gözlenmiştir.

GaAs ve InAs yapılarından farklı olarak süperörgülerin bant sayılarının artması n ile orantılı olarak birim hücredeki atom sayısı artışının bantlarda katlanmaya neden olmasıdır. PDOS grafiklerinden bu bantları oluşturan elektronların, yapıyı oluşturan atomların hangi yörünge elektronları oldukları açıkça görülmektedir

$(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1-3$) yapıları için yasak enerji aralığı değerleri elde edilmiştir. Literatürdeki yasak enerji aralığı değerleri ile bu tez çalışması sonunda elde edilen yasak enerji aralığı değerleri Çizelge 4.5' te verilmiştir. Deneysel ölçümler sonucu elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinin PSP hesaplama sonuçlarından farklı çıkmasının nedeni, hesaplamalarda kullanılan LDA yönteminin bilinen bir eksikliği olan değiş-tokuş korelasyon potansiyelini hesaba katmayarak "sıfır" almasından kaynaklanmaktadır [94]. Referans verilerindeki teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki hata oranı GaAs ve InAs için ~% 30 iken bu çalışmada PAW PSP'ler kullanılarak elde edilen sonuç ~%10-30, teorik sonuçlar arasındaki farklılık ise ~%10-25 civarındadır. Süperörgü yapılarının tümünde direkt yasak enerji aralığı gözlenmiştir. Ancak sonuçlar LDA yöntemi için öngörülen hata payı limitindedir.

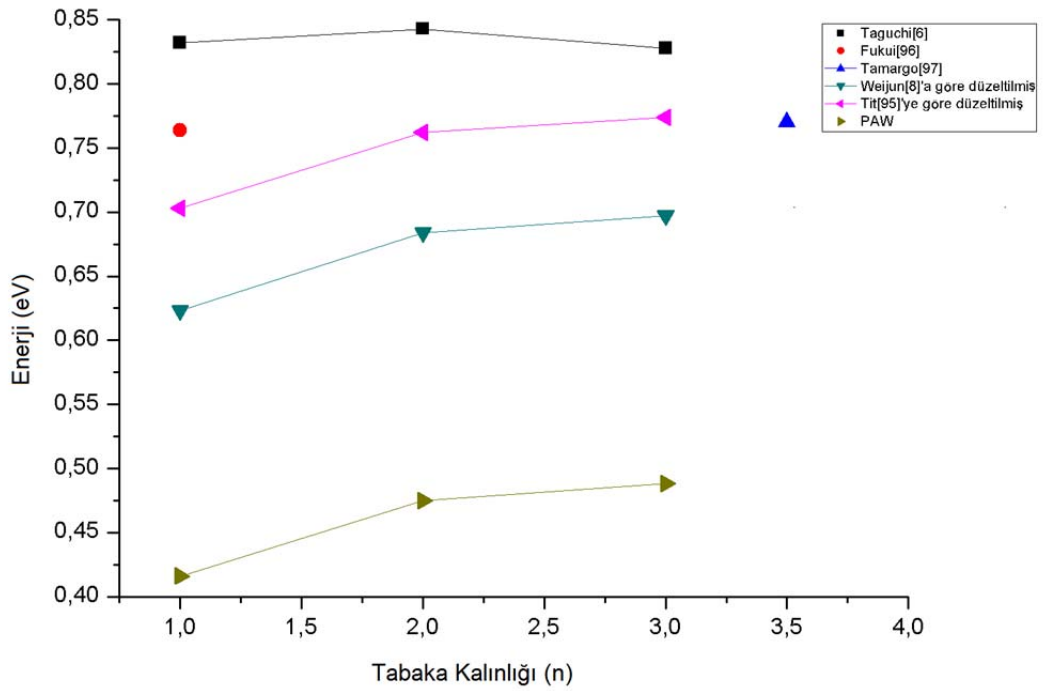
Weijun ve arkadaşları [8], (GaAs)₁/(InAs)₁ yapısının yasak enerji aralığı değeri için Δ düzeltme terimini hesaplanan yasak enerji aralığı değerine ekleyerek bir düzeltme önermişlerdir. Bu yaklaşıma göre,

$$\Delta = (\Delta_{GaAs} + \Delta_{InAs})/2 \quad (5.1)$$

$$\Delta_{GaAs} = E_{gap}(\text{deneysel}) - E_{gap}(\text{teorik}) \quad (5.2)$$

$$\Delta_{InAs} = E_{gap}(\text{deneysel}) - E_{gap}(\text{teorik}) \quad (5.3)$$

Δ düzeltme terimini bu tez çalışmasında süperörgü yapılar için elde edilen yasak enerji aralığı değerlerine ekledikten sonra elde edilen değerler Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. Süperörgü yapılarının yasak enerji aralığı değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.1’de yasak enerji aralığı değerlerinin katman kalınlığına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Bu tez çalışması sonucunda elde edilen ve Δ düzeltme terimi eklenerek elde edilen değerler karşılaştırma için referans değerleri ile birlikte sunulmuştur. ■ simgesi ile gösterilen değerler Taguchi ve Ohno [6]’nin zorlanmış $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1-7$) süperörgü yapılarının öz-uyumlu PSP yöntemi kullanarak elde ettikleri, ● Fukui [96]’nin 77K de yaptığı deneysel değeri, ▲ Tamargo [97]’nin 2K de yaptığı deneysel ölçüm sonucunu göstermektedir. Bu verinin n tamsayısı değeri vermemesinin nedeni sonuçları 20 periyotluk süperörgü için almış olmalarıdır, şekilde bu değer $20/a$, burada a , x - y düzlemindeki örgü sabitini belirtir, değeri baz alınarak belirtilmiştir. ► ile belirtilen değerler bu çalışmada elde edilen değerleri, ◀ Tit [95]’in, ▼ ise Weijun [8]’un çalışma sonuçları kullanılarak elde edilmiş düzeltme terimlerinin bu çalışma sonuçlarına eklenmesi ile elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere bu tez çalışması sonuçları referans değerlerinden farklı olarak $(\text{GaAs})_3/(\text{InAs})_3$ yapısında da bir miktar artış göstermektedir, aynı zamanda düzeltilmiş değerler de teorik referans değerlerine oldukça yakındır.

Weijun [8]’nin çalışmasında $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ süperörgü yapısında spin yörünge ayrışması hesaba katılmadığı halde bant yapısı grafiğinde Γ^v noktasında valans bandında ayrılma görülmüştür bunun nedeni zor etkisi olarak belirtilmiştir. Γ^v seviyesi As atomunun p -yörüngesinden oluşmaktadır, zor etkisi ile birlikte p_z yörüngesi diğer iki p yörüngesinden farklılık göstererek ayrılmaya sebep olmaktadır. Weijun, bu ayrılma değerini 0.29 eV olarak belirtmiştir. Taguchi [98] $(\text{GaAs})_1/(\text{InAs})_1$ yapısını iki farklı şekilde incelemiştir; ilk olarak Ga-As ve In-As bağ uzunluklarını eşit alarak bant yapısını hesaplamış ve yarılmanın olmadığını gözlemlemiş, daha sonra da bu bağ uzunluklarını farklı alarak hesaplamayı tekrarlamış ve 0.14 eV değerinde bir ayrılma gözlemlemiştir. Padjen [86] ayrılma değerini 0.39 eV olarak belirtmiştir. Bu çalışmada da benzer ayrılma $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ ($n=1-3$) yapıları için sırasıyla 0.20, 0.15 ve 0.15 eV, olarak gözlenmiştir.

Bu alışma sonucunda literatürde hakkında az sayıda teorik çalışma bulunan $(\text{GaAs})_n/(\text{InAs})_n$ süperörgü sistemlerinin yapısal ve elektronik özellikleri pseudopotansiyel yöntem kullanılarak detaylı olarak incelenmiş, elde edilen sonuçlar ulaşılabilir deneysel ve teorik literatür verileriyle karşılaştırıldıklarında sonuçların uyumlu oldukları gözlemlenmiştir. Süperörgülerde katman sayılarına göre değişiklik gösteren yasak enerji aralığı değerleri uygulama bazında yeni cihazlar üretilebilmesine ve bu maddeler hakkında teorik alt yapının oluşturulmasında büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Hohenberg P. and Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [2] Kohn W. and Sham L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [3] Pickett W. E., “Pseudopotential methods in condensed matter applications”, *Computer Physics Reports*, 9, 115, 1989.
- [4] Min B. I., et.al., “Structural and electronic properties of bulk GaAs, bulk AlAs, and the (GaAs)_l(AlAs)_l superlattice”, *Phys. Rev. B*, 38, 1970, 1988.
- [5] Aulbur W. G., Jonsson L., and Wilkins J. W., “Quasiparticle calculations in solids, in solid state physics”, 54 *Academic*, San Diego, 2000.
- [6] Taguchi A., Ohno T., “Electronic structure of (InAs)_m/(GaAs)_m (m=1-7) strained superlattices”, *Phys. Rev. B*, 38, 2038, 1988.
- [7] Li K., Zhang J., “Optical and electronic properties of (InAs)_n/(GaAs)_n (001) superlattices: LMTO-ASA approach”, *Superlattices and Microstructures*, 43, 54, 2008.
- [8] Weijun F., et.al., “First principle self-consistent pseudopotential calculation on electronic structure of (InAs)_l/(GaAs)_l superlattice”, *Chinese Phys. Lett.*, 9, 306, 1992.
- [9] Franceschetti A., et.al., “Type-II, Type-I in (GaX)_n/(InX)_n (001) superlattices (X=P, Sb) as a function of period n”, *Phys. Rev. B*, 50, 8094, 1994.
- [10] Magri R., Calandra C., “Structural stability and valance charge density in a (InAs)_l/(GaAs)_l [111] superlattice”, *Phys. Rev. B*, 40, 3896, 1989.
- [11] Magri R., “Electronic bandstructure of (InAs)_l/(GaAs)_l (111) superlattice”, *Phys. Rev. B*, 41, 6020, 1990.
- [12] Ikonik Z., et.al., “Ordering of lowest conduction-band states in (GaAs)_n/(AlAs)_n [111] superlattices”, *Phys. Rev. B*, 46, 15150, 1992.
- [13] Born M. and Huang K., “Dynamical theory of crystal lattices”, *Clarendon Press*, Oxford, 1954.

- [14] Brusch P., "Phonons: Theory and experiments I", *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [15] Ceperley D. M. and Alder B. J., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, 1980.
- [16] Perdew J. P. and Zunger A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, 23, 5048, 1981.
- [17] Perdew J. P. and Wang Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B*, 45, 13244, 1992.
- [18] Goedecker S., Teter M., and Hutter J., "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials", *Phys. Rev. B*, 54, 1703, 1996.
- [19] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M., "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, 1996.
- [20] Ashcroft N. and Mermin N., "Solid state physics" *Saunders College*, Philadelphia, 1976.
- [21] Baldereschi A., "Mean-value point in the Brillouin zone", *Phys. Rev. B*, 7, 5212, 1973.
- [22] Chadi D. J. and Cohen M. L., "Special points in the Brillouin zone", *Phys. Rev. B*, 8, 5747, 1973.
- [23] Monkhorst H. J. and Pack J. D., "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, 13, 5188, 1976.
- [24] Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C., Arias T. A., and Joannopoulos J. D., "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045, 1992.
- [25] Yin M. T. and Cohen M. L., "Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge", *Phys. Rev. B*, 26, 3259, 1982.
- [26] Baroni S., Giannozzi P., and Testa A., "Green's-function approach to linear response in solids", *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1861, 1987.
- [27] Baroni S., Gironcoli S., Dal Corso A., and Giannozzi P., "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515, 2001.

- [28] Gonze X., “Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order”, *Phys. Rev. A*, 52, 1086, 1995.
- [29] Gonze X., “Adiabatic density-functional perturbation theory”, *Phys. Rev. A*, 52, 1096, 1995.
- [30] Gonze X., “First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm”, *Phys. Rev. B*, 55, 10337, 1997.
- [31] Gonze X. and Lee C., “Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density functional perturbation theory”, *Phys. Rev. B*, 55, 10355, 1997.
- [32] Griffiths D., “Introduction to quantum mechanics”, vol. 2008 (2005), ISBN 0-13-111892-7.
- [33] Sakurai J. J., “Modern quantum mechanics”, *Addison-Wesley Publishing Company*, Reading, MA, 1994, Revised ed.
- [34] Gürel T., “Ab initio pressure-dependent lattice dynamics and elastic properties of chalcopyrite semiconductor CuAlSe₂ and oxides, hydrides and borides of rare-earths”, Doktora tezi, Abant İzzet Baysal niversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, 2008.
- [35] Dalgarno A. and Stewart A. L., “On the perturbation theory of small disturbances”, *Royal Society of London Proceedings Series A*, 238, 269, 1956.
- [36] Dupont-Bourdelet F., Tillieu J., and Guy J., “Sur le calcul des ´energies perturb´ees d’ordre quelconque”, *J. Phys. Radium*, 21, 776, 1960.
- [37] Sinanoğlu O., “Relation of perturbation theory to variation method”, *The Journal of Chemical Physics*, 34, 1237, 1961.
- [38] Hamann D. R. “Generalised norm-conserving pseudopotentials”, *Phys. Rev. B*, 40, 5, 1989-I.
- [39] Toffoli H., “Lecture notes”,
<http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-08.pdf>
- [40] Troullier M., Martins J. L., “Efficient psedudopotentials for plane-wave calculations”, *Phys. Rev. B*, 43, 3, 1991-II.

- [41] Bachelet G. B., Hamann D. R., Schüter M., “Pseudopotentials that work: From H to Pu”, *Phys. Rev. B*, 26, 8, 1982.
- [42] Hamann D. R., Schüter M., Chiang C., “Norm-conserving pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 20, 1979.
- [43] Giannozzi P., “Notes on pseudopotential generation”, 2004, <http://www.nest.sns.it/~giannozzi>.
- [44] Corso A. D., Baroni S., Resta R., Gironcoli S., “Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 47, 3588, 1993.
- [45] Wei S. H., Zunger A., “Role of metal d states II-VI semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 37, 8958, 1987.
- [46] Kleinman L., Bylander D. M., “Efficacious form for model pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 1425, 1982.
- [47] Gonze X., Stumpf R., Scheffler M., “Analysis of separable potentials”, *Phys. Rev. B*, 44, 8503, 1991.
- [48] Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J., “Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials: From H to Rn”, *Phys. Rev. B*, 58, 3641, 1998.
- [49] Yin M. T., Cohen M. L., “Theory of static structural properties, crystal stability and phase transformations: Application to Si and Ge”, *Phys. Rev. B*, 26, 5668, 1982.
- [50] Vanderbilt D., “Soft self-consistent pseudopotentials in generalised eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, 41, 7892, 1990.
- [51] Slater J. C., “Wave functions in a periodic potential”, *Phys. Rev.*, 51, 846, 1937.
- [52] Marcus P. M., “Variational methods in the computation of energy bands”, *Int. J. Quantum Chem.*, 13, 567, 1967.
- [53] Korringa J., “On the calculation of a Bloch wave in a metal”, *Physica*, 13, 392, 1947.
- [54] Kohn W., Rostocker M., “Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic Lithium”, *Phys. Rev.*, 94, 1111, 1954.

- [55] Blöchl P. E., Först C. J., Schimpl J., “Projector augmented wave method: *ab initio* molecular dynamics with full wave functions” *Bull. Mater. Sci.*, 26, 33, 2003.
- [56] Herring C., “A new method for calculating wave functions in crystals”, *Phys. Rev.*, 57, 1169, 1940.
- [57] Phillips J. C., Kleinman L., “New method for calculating wave functions in crystals and molecules”, *Phys. Rev.*, 116, 287, 1959.
- [58] Antoncik E., “Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method “, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 314, 1959.
- [59] Andersen O. K., “Linear methods in band theory”, *Phys. Rev. B*, 12, 3060, 1975.
- [60] Car R., Parrinello M., “Unified approach for molecular dynamics and density functional theory”, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2431, 1985.
- [61] Wang I. S. Y., Karplus M., “Dynamics of organic reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8160, 1973.
- [62] Zunger A., Cohen M., “First principles non-local pseudopotential approach in the density-functional formalism: development and application to atoms” *Phys. Rev. B*, 18, 5449, 1978.
- [63] Blöchl P. E., “Projector augmented wave method”, *Phys. Rev. B*, 50, 17953, 1994.
- [64] Tachett A. R., N Holwarth. A. W., Mathews G. E., “A projector augmented wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part II pwpaw for periodic solids in a plane wave basis ” *Computer Physics Communications*, 135, 348, 2001.
- [65] Yu P. Y., Cardona M., “Fundamentals of semiconductors physics and materials properties”, *Springer*, 2001.
- [66] Goldstein H., “Classical mechanics”, *Addison-Wesley*, Reading 1950.
- [67] Born M., Huang K., “Dynamical theory of crystal lattices” (Oxford Univ. Press, Oxford 1988, reprint of the original 1954 edition)
- [68] Born M., “The space lattice theory of diamond.”, *Ann. Physik*, 44, 605, 1914.

- [69] Hsieh Y.C., “The vibrational spectrum and the specific heat of germanium and silicon.”, *J. Chem. Phys.*, **22**, 306, 1954.
- [70] Herman F., “Lattice vibrational spectrum of germanium.”, *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 405, 1959.
- [71] Cochran W., “Theory of the lattice vibrations of germanium.” *Proc. R. Soc. (London) Ser.A* , **253**, 260, 1959.
- [72] Dolling G., Cowley R.A., “The thermodynamics and optical properties of germanium, silicon, diamond, and gallium arsenide”, *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 463, 1966.
- [73] Musgrave M. J. P., Pople J.A., “A general valence force field for diamond.” *Proc. R. Soc. (London) Ser.A* , **268**, 474, 1962.
- [74] Nusimovici M. A., Birman J. L., “Lattice dynamics of Wurtzite: CdS.”, *Phys. Rev.*, **156**, 925, 1967.
- [75] Keating P.N., “Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure.”, *Phys. Rev.* , **145**, 637, 1966.
- [76] Shobhana S., Vanderbilt D., “Anharmonic self-energies of phonons in silicon.”, *Phys. Rev. B*, **43**, 4541, 1991.
- [77] Martin R. M., “Dielectric screening model for lattice vibrations of diamondstructure crystals.”, *Phys. Rev.*, **186**, 871, 1969.
- [78] Yang L.W., Coppens P., “On the experimental electron distribution in silicon.”, *Solid State Commun.*, **15**, 1555, 1974.
- [79] Chelikowsky J., Cohen M. L., “Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zincblende semiconductors.”, *Phys.Rev. B*, **14**, 556, 1976.
- [80] Gonze X. et.al., ” A brief introduction to the ABINIT software package” , *Z. Kristallogr.*, 220, 558, 2005.
- [81] Oganov A. R., Ono S.,”Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in earth’s D layer”, *Nature*, 430, 445, 2004.
- [82] Gonze X., et.al.,”First-principle computation of material properties: the ABINIT software project”, *Comput. Materials Science*, 25,478, 2002.

- [83] Gonze X., Rignanese G.M., Caracas R., "First-principle studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties", *Z. Kristallogr.*, 220, 458, 2005.
- [84] Caracas R., Gonze X., "First-principle study of materials involved in incommensurate transitions", *Z. Kristallogr.*, 220, 511, 2005.
- [85] <http://www.abinit.org/downloads/psp-links/pseudopotentials>
- [86] Padjen R., Paquet D., "Quasiparticle calculation of the electronic band structure of the (InAs)₁/(GaAs)₁ superlattice", *Phys. Rev. B*, 43, 4915, 1991.
- [87] Tit N., Peressi M., Baroni S., "Ab initio calculation of the band offset at strained GaAs/InAs (001) heterojunctions", *Phys. Rev. B*, 48, 17607, 1993.
- [88] Giannozzi P., Giricoli S., Pavne P., Baroni S., "Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors", *Phys. Rev. B*, 43, 7231, 1991.
- [89] Adachi S., Capper P., Kasap S., "Properties of semiconductor alloys: Group-IV, III-V and II-VI semiconductors", 2009. ISBN: 978-0-470-74369-0(HB).
- [90] Lockwood D., Yu G., and Rowell N., "Optical phonon frequencies and damping in AlAs, GaP, GaAs, InP, InAs and InSb studied by oblique incidence infrared spectroscopy", *Solid State Communications*, 136, 404, 2005.
- [91] Bah M., Akjouj A., Boudouti E., Djafari-Rouhani B., and Dobrzynski L., "The influence of capping layers on surface phonon polaritons in superlattices", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7, 3445, 1995.
- [92] Strauch D., Dornerj B., "Phonon dispersion in GaAs", *J. Phys.: Condens matter*, 2, 1457, 1990.
- [93] Mintairov A., "Optical phonons of superlattice phases in spontaneously ordered semiconductor alloys", *Brazilian Journal of Physics*, 26, 169, 1996.
- [94] Cohen M.L., Chelikowsky J. R., "Electronic structure and optical properties of semiconductors", *Springer Series in Solid-State Sciences*, 75, 1989.
- [95] Tit N., Peressi M., "Electronic structure of GaAs with an InAs (001) monolayer", *Phys. Rev. B*, 52, 10776, 1995.

- [96] Fukui T. and Saito H. ,” (InAs)₁(GaAs)₁ Layered Crystal Grown by MOCVD”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L521, 1984.
- [97] Tamargo M. C., Hull R., and at. al., “Growth of a novel InAs-GaAs strained layer superlattice on InP”, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 569, 1985.
- [98] Taguchi A., Ohno T., “Self-consistent pseudopotential calculation for the electronic structure of a (InAs)₁(GaAs)₁ monolayer superlattice”, *Phys. Rev. B*, 36, 1696, 1987-II.